

Transparente leitfähige Metalloxideinkristalle und amorphe oxidische Dünnschichtsysteme - Eine photoelektronenspektroskopische Vergleichsstudie

Von der Fakultät für MINT - Mathematik, Informatik, Physik,
Elektro- und Informationstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von

Dipl.-Phys.

JÖRG HAEBERLE

geboren am 21. August 1982 in Wilhelm-Pieck-Stadt Guben

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Schmeißer
Gutachter: Priv. Doz. Dr. rer. nat. habil. Christoph Janowitz
Gutachter: Apl.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Pettenkofer

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2016

Für Simone, Emil und Julius.

“Study hard what interests you the most in the most
undisciplined, irreverent and original manner possible.”
Richard Feynman

Kurzfassung

Die Materialklasse der transparenten leitenden Metalloxide (*engl. transparent conducting oxides* (TCO)) und amorphen oxidischen Dünnschichtsysteme (*engl. amorphous oxidic semiconductors* (AOS)) sind überaus faszinierend, da sie gegensätzliche physikalische Eigenschaften, wie Transparenz und hohe Leitfähigkeit in sich vereinen. Die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen sind noch immer unklar und werden in dieser Dissertation beleuchtet. Dazu wurde die resonante Photoelektronenspektroskopie (resPES) gewählt, da sie sich in den letzten Jahren als vielseitiges Werkzeug für die detaillierte Untersuchung der elektronischen Struktur und der Identifikation von Defekten ausgezeichnet hat.

Im Rahmen dieser Arbeit ergab sie die einmalige Möglichkeit, sowohl hoch qualitative TCO-Einkristalle (ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 und SnO_2) als auch amorphe oxidische Dünnschichtsysteme (GIZO und SnO_x) photoelektronenspektroskopisch zu untersuchen und zu vergleichen. Somit wird gezeigt, dass die elektronische Struktur der Materialklasse der TCO und ihrer korrespondierenden AOS mehr Gemeinsamkeiten aufweisen, als bisher erwartet wurde. Es zeigt sich, dass die Bandlücke, im eigentlichen Sinne, in der Materialklasse der TCO und AOS nicht existiert. Lokalisierte Zustände füllen den gesamten Bereich dieser Bandlücke aus und reichen zum Teil in das Valenzband (VB) und Leitungsband (CB) hinein. Dies führt dazu, dass es keine, wie bisher gedacht, scharfen Grenzen zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen gibt.

Um dies zu verdeutlichen wird ein neuartiges Modell eingeführt, das aufzeigt, dass die Wechselwirkung von metallischen d- und s-Niveaus in einer Öffnung der d-Schale resultiert. Durch *Charge-Transfer* (CT)-Mechanismen und weitere Hybridisierung mit metallischen unbesetzten p-Zuständen folgt eine stärkere Lokalisierung.

Die Diskussion wird begonnen mit der Klärung der Elementeverhältnisse der untersuchten Materialsysteme. Darauf folgt die Charakterisierung von intrinsischen Defekten und ihre Beiträge auf die elektronische Struktur. Abschließend werden die elektronischen Strukturen der AOS mit denen der korrespondierenden TCO verglichen.

Abstract

The material class of transparent conducting oxides TCO and amorphous oxidic semiconductors AOS is of big interest because they are combining contradictory physical properties like transparency and conductivity at the same time. The physical mechanisms are still not clarified and are investigated in this thesis. For this reason the resonant photo emission spectroscopy (resPES) was utilized. The resPES is an all-round tool to investigate the electronic structure and to identify defects.

In scope of this thesis the unique change was given to investigate high quality TCO single crystals (ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 and SnO_2) as well as AOS with photo electron spectroscopy and to compare their electronic structure. It is shown that the electronic structure of the material class of TCO and their corresponding AOS have more similarities as expected. It appears that no band gap is existing in TCO and AOS. The whole gap is filled with localized states which even extend to the VB and CB. This leads to a non-sharp border between localized and delocalized states.

For clarification a new model is introduced to explain the interaction of metallic d and s states leading to a d shell opening. Further CT-mechanisms and hybridizations with metallic p states results in stronger localization.

The first part of the discussion is about the elemental ratios of the investigated materials. It follows the characterization of the intrinsic defects and there contributions to the electronic structure. Finally the electronic structures of the AOS is compared to those of the corresponding TCO.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	4
2.1	Photoemissions-Spektroskopie	4
2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	5
2.2.1	Dipolauswahlregeln	6
2.2.2	<i>Total electron Yield</i>	7
2.3	Resonante Photoemission	8
2.3.1	Auswahlregel für den Auger-Zerfall	9
2.3.2	<i>Constant final state</i> und <i>constant initial state</i>	10
2.3.3	Darstellung der resonanten Photoemissions-Messungen	11
2.3.4	<i>Partial Integrated Yield</i>	12
2.4	Experimentelle Realisierung	12
3	Materialsysteme	13
3.1	Zinkoxid	14
3.2	Galliumoxid	17
3.3	Zinnoxid	19
3.4	Indiumoxid	21
3.5	Gallium-Indium-Zink-Oxid	24
3.6	Probenpräparation	24
4	Ergebnisse	26
4.1	Einkristalle	27
4.1.1	Zinkoxid (ZnO)	27
4.1.1.1	PES-Ergebnisse	27
4.1.1.2	XAS-Ergebnisse	31
4.1.1.3	resPES-Ergebnisse	32
4.1.2	Galliumoxid (Ga ₂ O ₃)	39
4.1.2.1	PES-Ergebnisse	39
4.1.2.2	XAS-Ergebnisse	41
4.1.2.3	resPES-Ergebnisse	42
4.1.3	Zinnoxid (SnO ₂)	49
4.1.3.1	PES-Ergebnisse	49

4.1.3.2	XAS-Ergebnisse	51
4.1.3.3	resPES-Ergebnisse	52
4.1.4	Indiumoxid (In_2O_3)	58
4.1.4.1	PES-Ergebnisse	58
4.1.4.2	XAS-Ergebnisse	60
4.1.4.3	resPES-Ergebnisse	61
4.2	Dünne Schichten	67
4.2.1	Gallium-Indium-Zink-Oxid (GIZO)	67
4.2.1.1	PES-Ergebnisse	67
4.2.1.2	XAS-Ergebnisse	70
4.2.1.3	resPES-Ergebnisse	72
4.2.2	Zinnoxid (SnO_x)	77
4.2.2.1	PES-Ergebnisse	77
4.2.2.2	XAS-Ergebnisse	79
4.2.2.3	resPES-Ergebnisse	80
4.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	85
5	Diskussion	86
5.1	Elementeverhältnisse der TCO-Einkristalle und AOS-Schichten	86
5.2	resPES-Messungen	88
5.2.1	O1s-resPES	89
5.2.1.1	Polaronen	90
5.2.1.2	<i>Charge Transfer</i> -Band	91
5.2.2	M2p/M3d-resPES	93
5.2.3	<i>Partial density of states</i>	94
5.2.4	Bandschema	95
5.3	Das <i>configuration interaction gap states</i> -Modell	97
5.4	<i>Charge neutrality level</i>	99
5.5	Vergleich von TCO-Einkristallen und AOS-Schichten	100
5.5.1	Vergleich der GIZO-Dünnschicht mit korrespondierenden Ga_2O_3 -, ZnO - und In_2O_3 -Einkristallen	100
5.5.2	Vergleich SnO_x -Dünnschicht mit SnO_2 -Einkristall	102
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
7	Anhang	107
	Tabellenverzeichnis	110
	Abbildungsverzeichnis	112
	Literaturverzeichnis	115

Abkürzungsverzeichnis	120
Publikationen und Tagungsbeiträge	122
Lebenslauf	126
Danksagung	128
Erklärung	130

Kapitel 1

Einleitung

Die Materialklasse der transparenten leitfähigen Metalloxide ist aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Dabei sind sowohl die einkristallinen transparenten leitenden Oxide (*engl. transparent conducting oxides* TCO) als auch die amorphen oxidischen Dünnschichtsysteme (*endl. amorphous oxidic semiconductors* AOS) zu nennen. Der Vorteil der TCO besteht darin, dass sie eine höhere Leitfähigkeit als die AOS aufweisen. Jedoch lassen sich die AOS mit kostengünstigen Prozessen, wie z. B. Sputtern [Bar08], wachsen. Im Gegensatz dazu sind bei TCO aufwendige Kristallzuchtverfahren nötig sind.

Aufgrund der Vereinigung von gegensätzlichen Eigenschaften, wie die Transparenz bei gleichzeitiger elektrischer Leitfähigkeit, sind sie bereits seit einigen Jahren für kommerzielle Anwendungen im Einsatz. Im Speziellen in den Bereichen der Dünnschichttransistoren für Flachbildschirme [Gal14, Gal13] sind TCO zu finden. Für die Anwendung berührungsempfindlicher bzw. flexibler Anzeigen [Bar08] gewinnen amorphe oxidische Systeme immer mehr an Bedeutung und verdrängen das ursprünglich verwendete amorphe Silizium. Dabei erfährt im Besonderen das ternäre oxidische System bestehend aus Galliumoxid, Indiumoxid und Zinkoxid (GIZO) gerade einen Aufschwung. Dieses amorphe oxidische Dünnschichtsystem kann eine vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu = 73,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Bar08]) wie einkristalline transparente leitende Oxide aufweisen. In Abbildung 1.1 (aus [Kam10] entnommen und modifiziert) sind verschiedene Zusammensetzungen des GIZO-Systems aufgeführt und die Ladungsträgerbeweglichkeit und

Ladungsträgerkonzentration für die bereits durch die Gruppe um Prof. Hosono vermessenen GIZO-Schichten gezeigt. Es ist erkennbar, dass sowohl die Ladungsträgerbeweglichkeit als auch die Ladungsträgerkonzentration des ternären GIZO-Systems je nach Zusammensetzung der Schicht variiert.

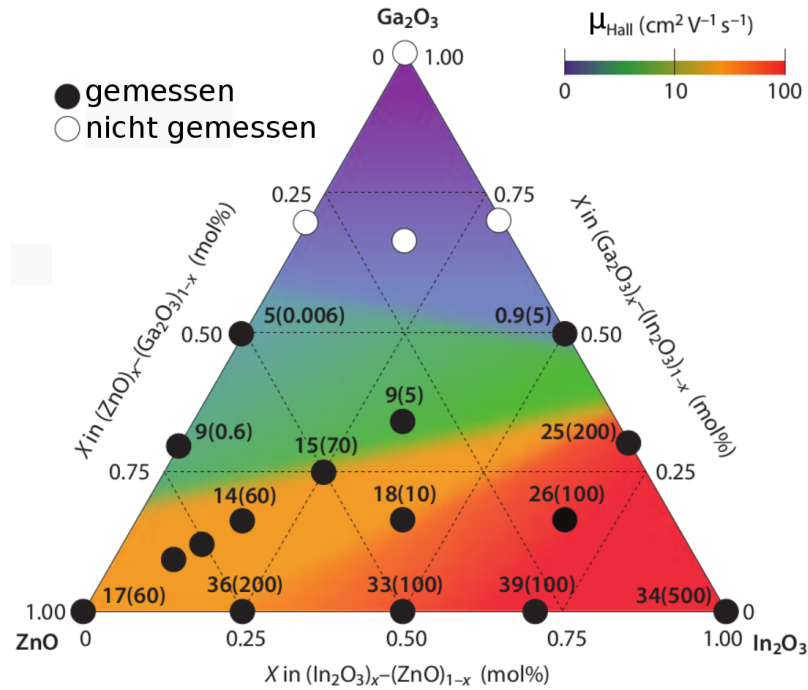


Abb. 1.1: Verschiedene bereits gemessene (schwarze Kreise) und nicht gemessene Zusammensetzungen (weiße Kreise) des ternären GIZO-System aus [Kam10] entnommen und modifiziert. Gezeigt sind die Ladungsträgerbeweglichkeit (cm²V⁻¹s⁻¹) und die Ladungsträgerkonzentration (10¹⁸cm⁻³) in den Klammern.

Über die genauen physikalischen Hintergründe wird kontrovers diskutiert. Es gibt den Ansatz, der Sauerstoffleerstellen in den Vordergrund stellt und somit die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine hohe Ladungsträgerkonzentration erklärt [Bar08]. Andere Studien gehen davon aus, dass durch das Überlappen der Metall 4s- bzw. 5s-Wellenfunktionen, auch bei amorphen Systemen, eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit gewährleistet ist [Nom04]. Um eine endgültige Klärung voranzutreiben, ist es nötig, die elektronische Struktur dieser Systeme experimentell zu bestimmen. Dafür erwies sich in jüngerer Vergangenheit die resonante Photoemissions-

Spektroskopie (resPES) als vielseitiges Werkzeug, um die elektronische Struktur von Materialien sowie Defekte und deren Beitrag zu untersuchen und zu identifizieren. Mit dieser Methode ist es möglich zeitgleich die besetzten und unbesetzten Zustände eines Materialsystems zu charakterisieren. Dafür wird allerdings eine durchstimbare Röntgenquelle benötigt, um die Energie über eine gesamte Absorptionskante zu variieren. Diese Möglichkeit wird von einem Synchrotron gewährleistet. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass resPES für die Untersuchung der elektronischen Struktur und darin involvierter Defekte in der Materialklasse der transparenten leitenden Metalloxide, eine sehr effektive Charakterisierungsmethode darstellt. Sie liefert Ergebnisse, die von keiner anderen Methode gewährleistet bzw. gewonnen werden können.

Zur Klärung von Defekten in der elektronischen Struktur der Materialklasse der TCO wurden bereits Arbeiten am Lehrstuhl für Angewandte Physik/Sensorik angefertigt. In diesem Rahmen untersuchte Dr. Marcel Michling [Mich13] die Bandstruktur von organischen Systemen und transparenten Metalloxiden. Dr. Matthias Richter [Rich14] untersuchte Exzitonen und polaronische Zustände in graphenbasierten System sowie in Metalloxiden, die zum resonanten Auger-Zerfall beitragen. In der Arbeit von Dr. Matthias Städter [Stä14] wurden polaronische Zustände mittels der Analyse des Fano-Profiles, in In_2O_3 , ITO, BISCO und graphenbasierten Systemen, identifiziert. Diese Arbeiten befassten sich hauptsächlich mit der Identifikation der Bandlücke [Mich13] und den polaronischen Zuständen [Stä14]. Aufbauend darauf wird in dieser Dissertation die endgültige Klärung der Einflüsse von intrinsischen Defekten auf die elektronische Struktur vorangetrieben. Dazu wird ein neues Modell eingeführt, dass erstmals die experimentell ermittelte elektronische Struktur in Verbindung mit der Leitfähigkeit der TCO und AOS bringt.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die vorgenommenen Messungen erklärt. Es wird zuerst auf die Photoelektronenspektroskopie (PES) eingegangen. Darauf folgen die Beschreibungen der *X-Ray Absorption Spectroscopy* (XAS) und der resPES. Dabei werden neben den theoretischen Aspekten auch die Methoden der Messdatenanalyse beschrieben. Letzteres beinhaltet vor allem die Analyse der resPES-Daten.

2.1 Photoemissions-Spektroskopie

Die röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie (PES) basiert auf dem äußeren lichtelektrischen Effekt. Mit dieser Technik ist es möglich, die besetzte Zustandsdichte zu untersuchen. Dabei werden Elektronen mittels Röntgenstrahlung aus ihren Niveaus herausgelöst, sofern Gleichung 2.1 erfüllt ist. Die kinetische Energie (KE) dieser Elektronen kann mit einem Analysator und einem Detektor aufgenommen werden. Dabei ergibt sich die KE wie in Gleichung 2.2 beschrieben. Dafür werden die Photonenenergie ($h\nu$), Bindungsenergie (BE) und die Austrittsarbeit der Probe (ϕ_{Probe}) benötigt.

$$h\nu > |BE| + \phi_{Probe} \quad (2.1)$$

$$KE = h\nu - |BE| - \phi_{Probe} \quad (2.2)$$

Das Koopmans-Theorem besagt dabei, dass sich die energetische Lage des Niveaus, aus dem heraus angeregt wurde, durch die Ionisation nicht ändert [Koo34]. Daraus folgt, dass PES-Spektren als Darstellung der besetzten Zustände angesehen werden können. Dabei setzt sich die BE (Formel 2.3) aus verschiedenen Termen zusammen. Diese beinhalten die BE des Elektrons in einem ungestörten Atom (E_{Bin}), die Verschiebung durch das chemische Umfeld (ΔE_{Chem}), den Madelung-Term, der die Auswirkungen des Gitters berücksichtigt (ΔE_{Mad}) und Austausch- und Wechselwirkungseffekte (ΔE_{Relax}).

$$BE = E_{Bin} + \Delta E_{Chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_{Relax} \quad (2.3)$$

Des Weiteren kann Oxidation bzw. Reduktion die BE des Niveaus beeinflussen. Dabei wird in einem oxidierten Atom das im Rumpfniveau zurückbleibende Loch schlechter abgeschirmt und die BE nimmt zu. Das Gegenteil ist der Fall, wenn ein reduziertes Atom vorliegt. Durch die zusätzliche Ladung kann das Loch im Rumpfniveau besser abgeschirmt werden und die BE nimmt ab. Zusätzlich können auch Endzustandseffekte, wie zum Beispiel die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die BE eines Rumpfniveaus beeinflussen. Da der Spin (s) parallel, oder antiparallel zum Bahndrehimpuls (l) vorliegen kann, gibt es eine Aufspaltung des Rumpfniveaus. Im ersten Fall ist die BE geringer als im zweiten Fall und es ergeben sich zwei mögliche Endzustände ($l-s$ und $l+s$). Das Intensitätsverhältnis der beiden Endzustände ist für das p-Orbital 1:2, für $p_{1/2} : p_{3/2}$ [Mou95]. Die resultierende Spin-Bahn-Aufspaltung hängt dabei von der Hauptquantenzahl (n) und l ab.

2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Im Gegensatz zur PES ist es bei der XAS möglich die *partial density of states* (pDOS) der unbesetzten Zustände als Funktion der Anregungsenergie zu untersuchen. Die Intensität der transmittierten Röntgenstrahlung folgt dabei dem Lambert-Beer-Gesetz (Formel 2.4). Dabei ist μ der Absorptionskoeffizient und x die durchstrahlte Dicke.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.4)$$

Der Absorptionskoeffizient ist linear vom Absorptionswirkungsquerschnitt des Materials (σ_x) abhängig. Dieser kann aus Fermis Goldener Regel hergeleitet werden.

$$\sigma_x \propto P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | e \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.5)$$

Diese zeigt die Verknüpfung der Wellenfunktionen des Anfangs- ($|i\rangle$) und Endzustandes ($|f\rangle$) durch den Dipoloperator ($e \cdot \vec{r}$). Eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit ist dabei für $\hbar\omega = E_f - E_i$ erfüllt. Für den Übergang von einem diskreten in einen anderen diskreten Zustand ergibt sich daraus eine Deltafunktion. Andererseits ergibt sich für die Anregung eines diskreten Zustandes über die Vakuumenergie eine Stufenfunktion. Die Höhe dieser Stufenfunktion ist dabei proportional zur Anzahl der involvierten Atome eines Elementes. Da XAS die Anregung von einem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände darstellt, findet eine Absorption statt, falls sich die Wellenfunktionen des Rumpfniveaus und des unbesetzten Zustandes überlappen. Auf Grund dieser Tatsache ist es mittels XAS möglich, die unbesetzte pDOS zu charakterisieren. Durch Hybridisierung und die Bildung von CT-Zuständen ist ebenfalls die Möglichkeit gegeben, in Zustände von Nachbaratomen zu absorbieren, da die Wellenfunktionen überlappen. Dabei kann das Nachbaratom ebenfalls einer anderen Spezies angehören. Dass sich die Wellenfunktionen der unbesetzten Zustände der benachbarten Atome überlappen können, ist ein bedeutender Aspekt für die Zerfallsprozesse von angeregten Zuständen, die in dieser Arbeit diskutiert werden.

2.2.1 Dipolauswahlregeln

Bei dem Vorgang der XAS handelt es sich um eine optische Anregung. Das bedeutet, dass die Dipolauswahlregeln mit betrachtet werden müssen. Dies spiegelt sich ebenfalls in Gleichung 2.5 im Term $e \cdot \vec{r}$, der den Dipoloperator darstellt, wider. Dabei müssen zwei Fälle (Ein-Elektronen-Übergang bzw.

Multi-Elektronen-System) für die Auswahlregeln betrachtet werden.

- Auswahlregeln für Ein-Elektronen-Übergänge.
 - Drehimpulsquantenzahl l : $\Delta l = \pm 1$
 - magnetische Quantenzahl m : $\Delta m = 0, \pm 1$
 - Spinquantenzahl s : $\Delta s = 0$
 - Parität : $\pi_f = -\pi_i$
- Auswahlregeln für das Multi-Elektronen-System.
 - Drehimpulsquantenzahl L : $\Delta L = 0, \pm 1$ ($L=0 \nrightarrow L=0$)
 - Gesamtdrehimpulsquantenzahl J : $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J=0 \nrightarrow J=0$)
 - Spinquantenzahl S : $\Delta S = 0, \pm 1$
 - falls $\Delta S = \pm 1 \Rightarrow \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$

Multi-Elektronen-Systeme können durch ihre Hauptquantenzahl n , die Bahndrehimpulsquantenzahl L , die Spinquantenzahl S sowie ihre Gesamtdrehimpulsquantenzahl J in der Termsymbolik $^{2S+1}L_J$ ($L = S, P, D, F, G, \dots$) beschrieben werden. Es muss außerdem noch zwischen der Betrachtung von leichten und schweren Atomen unterschieden werden. Während bei leichten die Spin-Bahn-Wechselwirkung ($J = L + S$) vorliegt und die Auswahlregeln für das Multi-Elektronen-System uneingeschränkt gelten, liegt für schwere Atome die jj -Wechselwirkung vor, sodass $J = \sum j_i = \sum l_i + s_i$ betrachtet werden muss. Somit bleiben zwei Auswahlregeln übrig.

- Gesamtdrehimpulsquantenzahl J : $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J=0 \nrightarrow J=0$)
- Drehimpulsquantenzahl j : $\Delta j = 0, \pm 1$

2.2.2 *Total electron Yield*

Die *Total Electron Yield* (TEY)-Methode ist eine sehr einfache Messtechnik, welche auf der Messung aller Elektronen, die die Probe verlassen, ungeachtet ihrer KE, beruht. Dabei wird das Signal von Elektronen mit geringen KE ($< 20\text{eV}$) dominiert, welche in Abbildung 2.1 als Sekundärelektronen erkennbar sind. Ausschließlich der kleine Anteil der inelastisch gestreuten

Auger-Elektronen ergibt das TEY-Spektrum [Sto96].

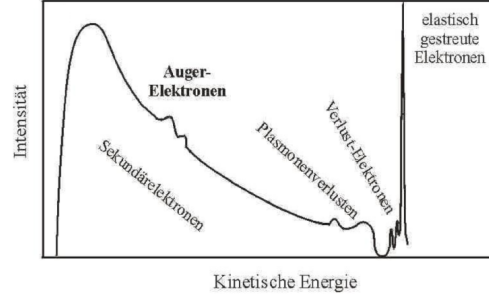


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Sekundärelektronenuntergrundes entnommen aus [Nie93].

Die Zählrate dieser Messmethode ist typischerweise sehr hoch, wogegen das Signal-Rausch-Verhältnis sehr klein ist. Die experimentelle Realisierung erfolgt über die Messung des Stroms, der in die Probe zurückfließt, mittels Picoamperemeter.

2.3 Resonante Photoemission

Die resonante Photoemission kann als energieaufgelöste XAS angesehen werden. Dabei beruht resPES darauf, dass der Wirkungsquerschnitt an einer Absorptionskante um mehrere Größenordnungen zunimmt und damit höher ist, als die Wirkungsquerschnitte der anderen im Material befindlichen Elemente. Dadurch kann die pDOS des Elementes untersucht werden. Dabei ist es sowohl möglich, die pDOS von VB- als auch, wenn die Photonenenergie über eine Absorptionskante variiert wird, von CB-Zuständen zu ermitteln. Die resonanten Anregungen und Zerfallsprozesse können dabei durch den Kramers-Heisenberg-Formalismus in Formel 2.6 beschrieben werden [Gla09].

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|T_2|n \rangle \langle n|T_1|g \rangle}{E_g - E_n + \Omega - i\frac{\Gamma_{INT}}{2}} \right|^2 \cdot \frac{\frac{\Gamma_{FIN}}{2\pi}}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \frac{\Gamma_{FIN}^2}{4}} \quad (2.6)$$

Es wird ein Elektron aus dem Grundzustand g (E_g) in den Zwischenzustand n (E_n) angeregt. In diesem Fall beschreibt der Operator T_1 die Anregungswahrscheinlichkeit. Die Lebensdauer des Zwischenzustandes n bestimmt die Halbwertsbreite (FWHM) dieser Resonanzen. Durch den Zerfall des Zwischenzustandes werden Elektronen emittiert und das System geht in den Endzustand f (E_f) über. Dieser Prozess wird durch den Operator T_2 , welcher den Auger-Zerfall darstellt, beschrieben. Durch den Kramer-Heisenberg-Formalismus wird bereits dargestellt, dass die Vorgänge der Absorption und der Zerfallsprozesse am selben Atom stattfinden.

2.3.1 Auswahlregel für den Auger-Zerfall

Der Auger-Zerfall ist ein Prozess, bei dem ein vorliegendes Loch im Rumpfniveau a , unter Einbeziehung zweier Niveaus b und c , die bei geringeren BE liegen, zerfällt und ein Elektron e emittiert wird. Dieser Vorgang kann durch die Gleichung 2.7 beschrieben werden [Umb84]. Dabei müssen die Coulomb- (J_{bc}) und Austausch-Matrix-Elemente ($K_{bc} = J_{cb}$) berücksichtigt werden.

$$J_{bc} = \langle \varphi_b \varphi_c | \frac{e^2}{r} | \varphi_a \varphi_e \rangle \quad (2.7)$$

Diese Matrizen können durch die Annahme, dass das Kontinuum als sphärische Wellenfunktion vorliegt, weiter vereinfacht werden. Dadurch kann die Orbitalwellenfunktion durch ihre Quantenzahlen l und m beschrieben werden und es ist möglich, die Intensität des Auger-Zerfalls durch das Aufsummieren aller l und m zu ermitteln. Mit dieser Approximation können die beteiligten Zustände b und c mit den Formeln 2.8, 2.9 und 2.10 dargestellt werden [Sie75].

$$I_{ij} \propto \sum_{lm} |J_{lm} + K_{lm}|^2, \text{ Singlet und } i \neq j \quad (2.8)$$

$$I_{ij} \propto 3 \sum_{lm} |J_{lm} - K_{lm}|^2, \text{ Triplet und } i \neq j \quad (2.9)$$

$$I_{ii} \propto 2 \sum_{lm} |J_{lm}|^2 \quad (2.10)$$

Wird das Ein-Elektronen-Bild mit herangezogen, kann die KE des Auger-Elektrons mit der Gleichung 2.11 vereinfacht angenommen werden [Umb84].

$$E_{kin} = E_{bin,a} - E_{bin,b} - E_{bin,c} - U_{eff}(b, c; s) \quad (2.11)$$

Aus Gleichung 2.11 ist ersichtlich, dass die KE des Auger-Elektrons von der BE des Rumpfniveaulochs (a), der BE der beiden Zustände b und c sowie einem Term ($U_{eff}(b, c; s)$), der unter anderem die Coulomb-Wechselwirkung und statische Relaxationen berücksichtigt, abhängt. Da der Coulomb-Operator skalar ist, ist die Bahndrehimpulsquantenzahl in der mathematischen Beschreibung des Auger-Zerfalls enthalten. Für den existierenden Endzustand des Atoms und das emittierte Elektron mit den Paritäten für den Anfangs- (Π_a) und den Endzustand (Π_e) ergeben sich die Auswahlregeln des Coulomb-Matrixelementes, die in Gleichung 2.12 gezeigt sind [Cle01].

$$\Delta S = \Delta L = \Delta J = \Delta M_S = \Delta M_L = 0, \Pi_a = \Pi_e \quad (2.12)$$

2.3.2 *Constant final state und constant initial state*

Mit der resonanten Photoelektronenspektroskopie können zeitgleich die besetzten und unbesetzten Zustände mit ihren jeweiligen pDOS gemessen werden. Dabei wird die pDOS der besetzten Zustände mittels *constant initial state* (CIS) dargestellt. Diese Methode basiert auf der Abbildung der Energieverteilung der Elektronen, die aus einem Ausgangszustand stammen, während die Photonenenergie variiert wird. Somit kann der Endzustand des untersuchten Systems ermittelt werden. Im Gegensatz dazu wird bei der *constant final state* (CFS)-Methode die Energieverteilung der Elektronen eines selektierten Endzustandes untersucht, dabei sind die Ausgangszustände beliebig.

2.3.3 Darstellung der resonanten Photoemissions-Messungen

Die Darstellung der resPES-Messungen (Abb. 2.2) beinhaltet einen kompletten Datensatz von VB-Spektren, aufgenommen bei unterschiedlicher Photonenenergie (PE). Die Intensität wird dabei in einer logarithmischen Farbskala dargestellt. In diesen resPES-Daten sind zeitgleich die besetzten VB- und unbesetzten Zustände sowie die CIS- und CFS-Spektren abgebildet. Die 2. Ordnung (untere linke Ecke) wird verwendet, um die Fermienergie (E_F) zu ermitteln.

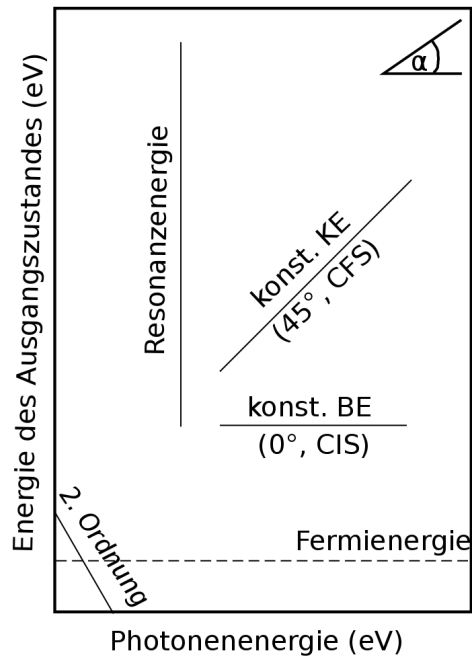


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der resPES-Daten. Die Ordinate spiegelt die Energie des Ausgangszustandes und die Abszisse die Photonenenergie wider. Die 2. Ordnung der Rumpfniveauanregung ist in der unteren linken Ecke dargestellt. Prozesse mit einer konstanten BE verlaufen unter einem Winkel von 0° und die mit konstanten KE unter 45° . Resonanzen verlaufen senkrecht, bei konstanter PE.

Bei der Untersuchung von Oxiden ist die Sauerstoffabsorptionskante von besonderem Interesse. Dabei wird die PE im Bereich von 520eV bis 560eV in 0,5eV Schritten variiert und der Bereich der Energie des Ausgangszustandes

von -65eV bis 5eV mit einer Schrittweite von 0,25eV gemessen.

2.3.4 *Partial Integrated Yield*

In den resPES-Daten sind eine definierte Anzahl von CIS-Daten enthalten. Durch die Integration über alle diese Spektren ist es möglich, den *partial integrated Yield* (pIY) zu erhalten. Im Gegensatz zum TEY-Modus werden somit ausschließlich Elektronen mit hohen KE aufgenommen. Des Weiteren ist es durch die Verwendung des pIY-Modus möglich, quantitative Informationen zu erhalten. Indem VB-Daten, also besetzte Zustände, und pIY-Daten, also unbesetzte Zustände gleichzeitig gemessen werden, können beide Intensitäten in Beziehung zueinander gesetzt werden, was ebenfalls von großer Bedeutung für diese Arbeit ist.

2.4 Experimentelle Realisierung

Alle Messungen wurden an der *Beamline* U49-2/PGM-2 [Bat01] der BTU-Cottbus-Senftenberg an der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (Bessy) durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Undulator-*Beamline*. Die Photonenenergie kann im Bereich von 86eV bis 1860eV variiert werden. Die Energieauflösung beträgt 10000 bei einer PE von 400eV. Die Energiekalibrierung erfolgte über die Stickstoffabsorption. Als Endstation wurde die *Analytical Spectroscopy And Microscopy* (ASAM) [Schm05] mit einem Basisdruck von $< 2 \times 10^{-9}$ mbar verwendet. Zum Beginn jeder Messzeit wurde eine saubere Goldprobe gemessen, um die Energielage zu bestimmen. Als Referenz diente hierfür das $\text{Au}4f_{7/2}$ -Signal. Die Ansteuerung des Undulators und des Analysators erfolgte mit der Software *SpectsLab2*. Zur Messwertaufnahme wurde der Undulator auf die gewünschte Photonenenergie eingestellt und das jeweilige Spektrum gemessen. Dafür wurden der Photonenfluss, der TEY und das Photoelektronenspektrum zeitgleich aufgenommen.

Kapitel 3

Materialsysteme

Im Rahmen dieser Dissertation wurden ZnO-, Ga₂O₃-, SnO₂- und In₂O₃-Einkristalle, sowie GIZO- und SnO_x-Filme untersucht. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über alle untersuchten Materialsysteme und typische Parameter, wie Ladungsträgerkonzentration, Ladungsträgerbeweglichkeit und optische Bandlücke aus der Literatur aufgeführt.

Tab. 3.1: Untersuchte Materialien, deren Ladungsträgerkonzentration (n (cm^{-3})), Ladungsträgerbeweglichkeit (μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)) und oB(eV).

Material	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	oB (eV)	Ref.
Einkristalle:				
ZnO	$1 \times 10^{17} - 5 \times 10^{17}$	150 - 200	3,2	[Schu06]
Ga ₂ O ₃	$4 \times 10^{16} - 2 \times 10^{18}$	100 - 180	4,8	[Gal10]
SnO ₂	$3 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$	125 - 230	3,5	[Gal14]
In ₂ O ₃	$1 \times 10^{18} - 4 \times 10^{18}$	130 - 213	2,8	[Gal13]
Dünnschichten:				
GIZO	$1 \times 10^{17} - 1 \times 10^{20}$	45 - 80	> 3,0	[Bar08, Bar09] [Yin08]
SnO _x	$1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{18}$	>1	2,8	[Fort10]

Obwohl die einzelnen Materialsysteme ganz unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen, vereint sie dennoch das gleiche physikalische Paradoxon der gleichzeitigen Transparenz und hohen Leitfähigkeit, sodass sie der Materialklasse der leitenden Metalloxide zugeschrieben werden. In Tabelle 3.2 sind die verschiedenen Kristallstrukturen der ZnO-, Ga₂O₃-, SnO₂- und In₂O₃-Einkristalle in ihrer jeweils stabilsten Modifikation verzeichnet. Es

wird jedoch detaillierter in den folgenden Abschnitten auf die einzelnen Materialsysteme eingegangen.

Tab. 3.2: Untersuchte Einkristalle und deren Struktur

Material	Struktur
ZnO	Hexagonal
Ga ₂ O ₃	Monoklin
SnO ₂	Tetragonal
In ₂ O ₃	Kubisch

Im Folgenden wird auf die einzelnen Materialsysteme sowie ihre Präparation für die spektroskopischen Untersuchungen eingegangen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Kristallstruktur, der Probenherstellung sowie den optischen Eigenschaften und theoretischen Arbeiten, die die elektronische Struktur und die pDOS behandeln.

3.1 Zinkoxid

In diesem Abschnitt wird zuerst auf die Kristallstruktur des ZnO-Einkristalls eingegangen. Darauf folgt die Beschreibung optischer Eigenschaften und die Methode der Kristallzüchtung. Dazu werden Voruntersuchungen, durchgeführt am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung Berlin/Adlershof (IKZ), vorgestellt. Zuletzt werden theoretische Arbeiten vorgestellt, die ihr Hauptaugenmerk auf die elektronische Struktur und die pDOS legen.

Zinkoxid kristallisiert in der Wurtzit-Struktur (hexagonal) und ist damit der Raumgruppe C_{6v}mc zuzuordnen. Die Gitterparameter sind $a = 0,3296\text{nm}$ und $c = 0,5206\text{nm}$ [Wan04]. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, lässt sich die Kristallstruktur des ZnO als einfache Abfolge von alternierenden Ebenen aus tetraedrisch koordinierten Sauerstoff- und Zinkatomen entlang der c-Achse beschreiben. Aus der tetraedrischen Koordination, mit einer Zn-O-Bindungslänge von $0,193\text{nm}$ [Par02], folgt eine Symmetrie, die nicht zentriert ist und daher in Piezo- und Pyroelektrizität resultiert. Ein weiteres wichtiges Charakteristikum von ZnO ist die Bildung polarer Oberflächen. Die häufigste Oberfläche ist die Basalfläche. Die gegensätzlich geladenen

3.1 Zinkoxid

Ionen bewirken entweder eine positiv geladene Zink (0001)- oder einer negativ geladene Sauerstoff (000 $\bar{1}$)-Oberfläche. Die Elektronenkonfiguration von Zink ist $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Im Oxid liegt Zink zweiwertig vor, also in der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^0$.

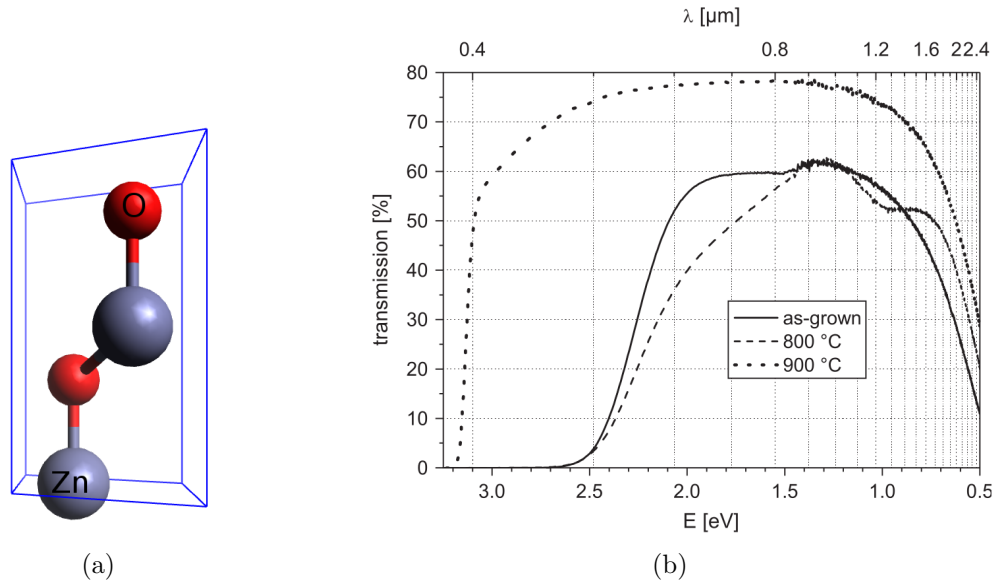


Abb. 3.1: (a) Reduzierte Einheitszelle von ZnO erstellt mit Avogadro [Han12]. Die Zinkatome sind grau und die Sauerstoffatome rot dargestellt. (b) UV-Vis-Spektren gemessen an ZnO-Einkristallen entnommen aus [Schu06].

In Abbildung 3.1 (b) sind UV-Vis-Daten, aufgenommen an ZnO-Einkristallen, gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei dem, bei 900°C ausgeheilten, ZnO-Einkristall eine starke Absorptionen im Bereich von 3,2eV vorliegt. Die maximale Transmission beträgt ca 80%. Da sich die UV-Vis-Daten aller untersuchten Materialsystem ähneln wird auf deren Darstellung im weiteren Verlauf verzichtet. In Photolumineszenz-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 325nm konnten drei Emissionen identifiziert werden. Die stärkste Emission tritt dabei im UV-Bereich, bei einer Wellenlänge von 386nm, auf. Eine schwache Emission kann des Weiteren bei 440nm gefunden werden. Die dritte Emission befindet sich bei einer Wellenlänge von 510nm und ist fast vernachlässigbar [Wan04].

Der für diese Arbeit untersuchte ZnO-Einkristall wurde in einem Iridium-

Tiegel in einer Bridgman-Konfiguration gezüchtet. Dabei wurde der Tiegel induktiv geheizt. Als Ausgangsmaterial wurde ZnO-Pulver von Alfa Aesar mit einer Reinheit von 99.99% verwendet. Um die gewünschte Kristallorientierung zu erhalten, wurde ein (0001)-Impfkristall verwendet. Die Form des Tiegels wurde so gewählt, dass der untere Teil konisch angelegt war. Damit konnte die Einkristallregion vergrößert werden. Dabei betrug der axiale Temperaturgradient ca. 10K/cm. Sobald der Sauerstoff-Partialdruck am Schmelzpunkt des ZnO 1bar überschritten hatte, wurde ein Überdruck von 50bar erzeugt, um eine zu starke Verflüchtigung des ZnO zu vermeiden. Im Gegensatz zur klassischen Bridgman-Methode mit Widerstandsheizung agiert der Tiegel in diesem Prozess selbst als Heizung. Dies führt dazu, dass die Temperaturänderungen stark ausgeprägt sind, wenn der Iridium-Tiegel in die Induktionsheizung gefahren wird. Nach dem Aufheizen und einer kurzen Homogenisierungsphase wurde die Kristallisation eingeleitet. Aufgrund der Induktionsheizung überschreitet die Wachstumsrate die Translationsgeschwindigkeit, weshalb auf diese besonders geachtet werden muss. Dabei betragen typische Wachstumsraten nur wenige Millimeter pro Stunde. Nach dem Abkühlen liegen die Einkristalle in brauner Farbe vor. Durch nachträgliches Ausheilen bei Temperaturen ab 900°C in Sauerstoffatmosphäre können transparente Einkristalle gewonnen werden. Für eine weiterführende thermodynamische Betrachtung wird auf [Kli08] verwiesen.

Der untersuchte ZnO-Einkristall (ZNO-5h_18) wurde anschließend noch bei 1000°C für 20 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. Bei Voruntersuchungen am IKZ wurden bereits die Ladungsträgerkonzentration ($n = 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), der spezifische Widerstand ($\rho = 0,15 \Omega \text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 200 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) bestimmt [Kli08].

Im Folgenden wird die elektronische Struktur von ZnO weiter beleuchtet. Dabei werden die Arbeiten von Clark et al. [Cla11] (Abb. 5.1 (a)) und Rödl et al. [Rödl14] (Abb. 5.1 (b)) als Grundlage verwendet, da sie als die aussagekräftigsten Veröffentlichungen angesehen werden. Dabei verwenden erstere die *screened exchange functional*-Methode, welche der Haretree-Fock-Methode, die von der *density functional theory* abgeleitet wurde, nahesteht. Des Weiteren beinhaltet diese Methode Korrelationseffekte durch Abschirmung und weitreichende Austauschwechselwirkungen. In Abbildung

3.2 Galliumoxid

5.1 (a) ist die berechnete Bandstruktur gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Bandlücke am Γ -Punkt vorliegt und 3,4eV beträgt. Die untersten CB-Zustände haben s-Charakter, welche durch eine quasifreie Elektronenparabel gekennzeichnet sind. Des Weiteren zeigen Rödl et al. [Rödl14], unter Verwendung der *ab initio*-Methode, dass das VB hauptsächlich aus O2p-Zuständen, hybridisiert mit Zn3d-, Zn4s- und Zn4p-Zuständen, besteht (Abbildung 5.1 (b)). Außerdem wird gezeigt, dass das CB hauptsächlich Zn4s- und Zn4p-Charakter und nur geringe O2p-Anteile hat. Da sich die berechneten elektronischen Strukturen und pDOS für alle untersuchten Systeme ähneln wird im weiteren Verlauf auf weitere Abbildungen dieser Art verzichtet.

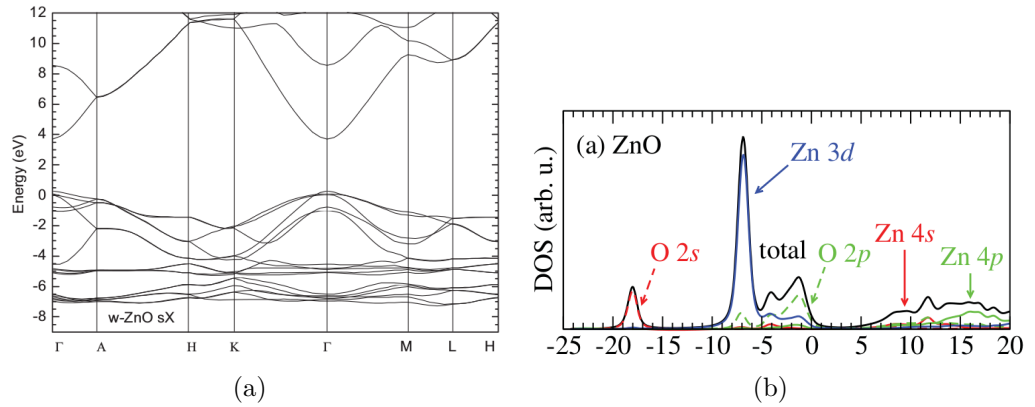


Abb. 3.2: Berechnete Bandstruktur (a) und pDOS (b) von ZnO, jeweils entnommen aus [Cla11] und [Rödl14].

3.2 Galliumoxid

Im Folgenden wird auf die Kristallstruktur, sowie optische Eigenschaften und das Wachstum von Galliumoxid eingegangen. Ergebnisse von Voruntersuchungen, welche am IKZ durchgeführt wurden, werden mit angegeben. Des Weiteren werden theoretische Berechnungen der elektronischen Struktur vorgestellt.

Von Galliumoxid gibt es fünf verschiedene Modifikationen. Diese sind α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Ga₂O₃. Dabei handelt es sich jedoch bei der Modifika-

tion des β -Ga₂O₃ um die einzige stabile Modifikation. Alle anderen sind meta-stabile Phasen und liegen ausschließlich bei hohem Druck und hoher Temperatur vor. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Galliumoxid in seiner β -Modifikation untersucht wurde, wird im Folgenden nur auf diese eingegangen. Das β -Ga₂O₃ kristallisiert in einer raumzentrierten monoklinen Struktur und gehört damit der Raumgruppe C2/m an. Die Gitterparameter betragen $a = 1,2214\text{nm}$, $b = 0,3037\text{nm}$ und $c = 0,5798\text{nm}$ sowie $\beta = 103,83^\circ$ [Gal10, Ste16]. In der Einheitszelle befinden sich vier formelle Ga₂O₃-Einheiten. In der Kristallstruktur sind zwei unterscheidbare Gallium- und drei Sauerstoffplätze vorhanden. Einmal liegt das Gallium in einer tetragonalen und einmal in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung vor. Die Ga-O-Bindungslängen betragen jeweils $0,183\text{nm}$ und $0,200\text{nm}$ [Gel60]. Gallium hat die Elektronenkonfiguration [Ar]3d¹⁰4s²4p¹ und liegt im Oxid dreiwertig ([Ar]3d¹⁰4s⁰4p⁰) vor.

In Abbildung 7 in [Gal10] sind UV-Vis-Spektren von Ga₂O₃-Einkristallen gezeigt. Es ist ersichtlich, dass bei $4,9\text{eV}$ eine starke Absorption und dass im gesamten gemessenen Bereich eine maximale Transmission von ca. 80% vorliegt. Des Weiteren können bis zu drei Emissionen identifiziert werden. Die erste liegt dabei im Bereich von $3,2$ bis $3,6\text{eV}$ (UV), die zweite im Bereich von $2,8$ bis $3,0\text{eV}$ (blau) und die dritte bei $2,4\text{eV}$ [Ste16].

Für die Kristallzüchtung des Ga₂O₃-Einkristalls, welche am IKZ durchgeführt wurde, wurde die Czochralski-Methode verwendet. Dazu wurde Ga₂O₃-Pulver der Firma Alfa Aesar mit einer Reinheit von 99,999% verwendet. Der Schmelzofen beinhaltete sowohl eine Aluminium- und Zirkoniumoxidisolierung als auch einen induktiv beheizten Iridium-Tiegel der Größe $40 \times 40\text{mm}^2$. Die radialen und axialen Temperaturgradienten wurden dem Wachstum angepasst. Als Wachstumsatmosphäre wurden verschiedene Zusammensetzungen aus CO₂ und Argon verwendet. Die Wachstums- und Rotationsraten waren jeweils $1\text{--}3\text{ mm pro Stunde}$ und $5\text{--}12\text{ pro Minute}$. Es wurde die [010] Wachstumsorientierung ausgewählt, da parallel zu dieser die beiden Spaltebenen (100) und (001) vorliegen. Die Färbung der Ga₂O₃-Einkristalle hängt von Prozessparametern wie Wachstumsatmosphäre sowie Druck und Temperaturgradienten in der Schmelze ab.

Der verwendete Ga₂O₃-Einkristall (GAO-14_4) wurde ohne weitere Ausheil-

prozesse verwendet. Bei Voruntersuchungen, durchgeführt am IKZ, wurde die Ladungsträgerkonzentration ($n = 1,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), der spezifische Widerstand ($\rho = 0,15 \Omega \text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 120 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) bestimmt [Gal10].

Zum Abschluss dieses Unterkapitels wird auf die elektronische Bandstruktur eingegangen. Es gibt verschiedene theoretische Arbeiten, die die elektronische Struktur behandeln. Dabei werden die *density functional theory*, welche jedoch den Wert der Bandlücke unterschätzt und die *hybrid density functional*-Methode verwendet [Ste16]. Die Ergebnisse der Letzteren sind dabei in besserer Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Alle Arbeiten haben jedoch gemein, dass das Leitungsbandminimum (CBM) am Γ -Punkt vorliegt. Dort ist eine direkte Bandlücke von 4,87eV vorhanden [Ste16]. Des Weiteren gibt es eine indirekte Bandlücke mit einem Wert von 4,83eV (Γ -M).

3.3 Zinnoxid

In diesem Abschnitt wird auf das Materialsystem des Zinnoxids eingegangen. Begonnen wird mit der Kristallstruktur des Einkristalls. Darauf folgen optische Eigenschaften des Zinnoxides. Im weiteren Verlauf werden die Wachstumsmethoden, sowohl für den SnO_2 -Einkristall, als auch für den SnO_x -Film vorgestellt. Am Ende werden noch theoretische Arbeiten über die elektronische Struktur und die pDOS vorgestellt.

Zinnoxid kristallisiert in der tetragonalen Rutil-Struktur, wie in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Damit gehört es der $P4_2/\text{mmn}$ Raumgruppe an. Die Gitterkonstanten sind $a = b = 0,4737 \text{nm}$ und $c = 0,3286 \text{nm}$. Jedes Zinnatom ist umgeben von einem verzerrten Oktaeder von Sauerstoffatomen mit einer Sn-O-Bindungslänge von 0,207nm [Sin08]. Die Elektronenkonfiguration von Zinn ist $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^25\text{p}^2$. Als Oxid liegt es vierwertig in der Konfiguration $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^05\text{p}^0$ vor.

In einer kürzlich durchgeführten Studie wurden UV-Vis-Messungen an SnO_2 -Einkristallen durchgeführt (Abb. 12 in [Gal14]). Es wurde gezeigt, dass ein starker Dichroismus in SnO_2 vorliegt. Für Messungen an der (001)-Oberfläche wurde eine starke Absorption bei 3,49eV gefunden, wogegen

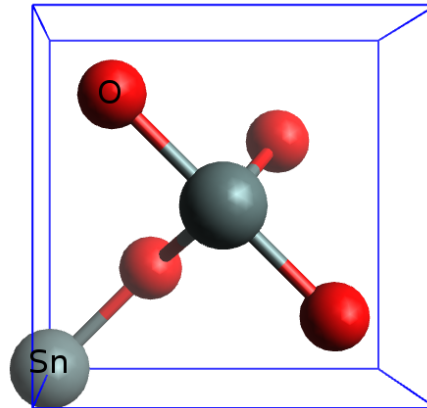


Abb. 3.3: Reduzierte Einheitszelle von SnO_2 erstellt mit Avogadro [Han12]. Die Zinnatome sind grau und die Sauerstoffatome rot dargestellt.

es eine Verschiebung um 0,27eV bei Messungen an den (100)- und (110)-Oberflächen zu 3,76eV gibt.

Der in dieser Arbeit untersuchte SnO_2 -Einkristall wurde mittels *chemical vapor transport* (CVT) gewachsen. Als Ausgangsmaterial diente SnO_2 -Pulver. Des Weiteren wurden Jod und Schwefel hinzugegeben, welche als Trägergas während des Wachstumsprozesses fungierten. Als Wachstumsgefäß wurde ein Glaskolben verwendet. In diesen wurden alle Materialien gegeben. Mittels Abkühlen mit flüssigem Stickstoff wurde das restliche Wasser entfernt. Danach wurde der Glaskolben unter Vakuum versiegelt. Zum Heizen wurde ein 4-Zonenofen mit 5° Neigung verwendet. In diesem Ofen wurde ein Temperaturgradient so eingestellt, dass an der Stelle, wo sich das Pulver befand eine höhere Temperatur vorlag, als auf der anderen Seite, wo das Kristallwachstum stattfinden sollte. Unter Bildung von Schwefel- und Jodverbindungen gehen die verwendeten Pulver in die Gasphase und scheiden sich auf der kühleren Glaskolbenseite ab. Somit war es möglich, qualitativ hochwertige SnO_2 -Einkristalle mit einer Abmessung von $3 \times 3 \text{ mm}^2$ zu wachsen.

Der verwendete SnO_2 -Einkristall wurde ohne weitere Ausheilverfahren untersucht. Bei Voruntersuchungen wurde die einkristalline Phase eindeutig nachgewiesen und die Ladungsträgerkonzentration mit $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt [Hae16].

Die SnO_x -Dünnschicht wurde mittels reaktivem Radiofrequenz-Magnetron-sputtern bei Raumtemperatur gewachsen. Als Substrat wurde Silizium mit einem nativ gewachsenem Oxid (SiO_2) verwendet. Während des Abscheidens des Films wurde ein Druck von 0,2Pa und eine Leistung von 50W verwendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte SnO_x -Dünnschicht wurde ohne weitere Ausheilprozesse verwendet. Bei Voruntersuchungen, durchgeführt in der Arbeitsgruppe um Prof. Fortunato, wurden die optische Bandlücke mit 2,8eV, die durchschnittliche Transmission mit 85% (400nm bis 2000nm), sowie die Ladungsträgerkonzentration (10^{16} - 10^{18}cm^{-3}), der spezifische Widerstand ($\rho = 10 - 100\Omega\text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 4,8\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) bestimmt [Fort10]. Die Schichtdicke beträgt ca. 5nm. Schließlich wird die elektronische Bandstruktur, ermittelt durch theoretische Berechnungen [Cla11, Rödl14], betrachtet. Dabei zeigen Rödl et al. [Rödl14], dass die pDOS des VB hauptsächlich O2p-Charakter mit geringen Anteilen von Sn4d-, Sn5s- und Sn5p-Zuständen aufweist (Abb. 1 (c) in [Rödl14]). Das CB hingegen besteht zu großen Teilen aus Zinnzuständen (Sn4d-, Sn5s- und Sn5p-Zustände) mit nur geringer O2p-Beimischung. In Abbildung 10 in [Cla11] wird die Bandstruktur von SnO_2 gezeigt. Die berechnete Bandlücke beträgt 3,6eV und es wird gezeigt, dass die energetisch obersten VB-Zustände O2p-Charakter haben und die energetisch untersten CB-Zustände von Sn5s-Zuständen gebildet werden.

3.4 Indiumoxid

Im Folgenden wird das Materialsystem In_2O_3 vorgestellt. Begonnen wird mit der Kristallstruktur und den optischen Eigenschaften. Anschließend wird die Kristallwachstumsmethode beschrieben. Der letzte Punkt bezieht sich auf theoretische Arbeiten, die ihr Hauptaugenmerk auf die elektronische Struktur und die pDOS richten.

Der im Rahmen dieser Dissertation untersuchte In_2O_3 -Einkristall liegt in der kubischen Bixbyit-Struktur und somit mit der Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ vor. Die Gitterkonstante beträgt $a=1,0011\text{nm}$ [Gal13]. In Abbildung 3.4 ist die

Einheitszelle von In_2O_3 gezeigt. Sie beinhaltet 80 Atome. Davon sind 32 Indium- und 48 Sauerstoffatome. Es gibt zwei unterscheidbare Indiumpositionen, welche in In-b (8 Atome pro Einheitszelle) und In-d (24 Atome pro Einheitszelle) unterschieden werden. Sie sind um ihre Wyckoff-Position verschoben. Die In-O-Bindungslängen betragen dabei jeweils 0,217nm bzw. 0,221nm, 0,218nm und 0,212nm [Lim09]. Indium hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$. In In_2O_3 ist das Indium dreiwertig und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$.

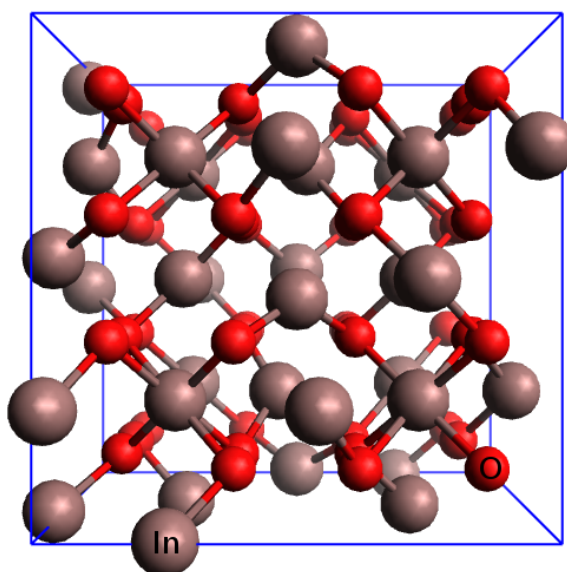


Abb. 3.4: Reduzierte Einheitszelle von In_2O_3 erstellt mit Avogadro [Han12]. Die Indiumatome sind braun und die Sauerstoffatome rot dargestellt.

In Abbildung 7 in [Gal13] sind UV-Vis-Spektren aufgenommen an In_2O_3 -Einkristallen gezeigt. Die Absorption liegt bei 2,9eV vor und die Transmission beträgt ca. 80%. Messungen des optischen Absorptionskoeffizienten (Abb. 2 (a) in [Kin09]) zeigen jedoch eine Absorptionskante, die erst bei 3,5eV einsetzt. Das letztere wird durch verbotene optische Übergänge zwischen Valenzbandmaximum (VBM) und CBM erklärt.

Für die Züchtung, des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten In_2O_3 -Einkristalls, wurde die neuartige *Levitation-Assisted Self-Seeded*-Kristallwachstumsmethode verwendet. Dafür müssen verschiedene Bedingungen beachtet werden. Erstens muss der Iridium-Tiegel kleiner sein als die Eindringtiefe

des elektromagnetischen Feldes der Induktionsheizung. Zweitens muss eine geeignete relative Konfiguration des Tiegels und der Induktionsheizung gegeben sein. Drittens ist die Sauerstoffkonzentration begrenzt (typisch 2-6%, von dissoziiertem CO_2) und muss ausreichen, um die Indiumoxidschmelze leitfähig zu machen. Viertens ist es notwendig, dass die Öffnungen in der Tiegelabdeckung groß genug sind, damit Zersetzungsprodukte entweichen können, aber auch klein genug, um einen möglichst kleinen Temperaturgradienten innerhalb des Tiegels zu garantieren. Typische Abmessungen liegen zwischen 5 und 15% des Tiegelquerschnitts. Und der fünfte und letzte Punkt ist, dass durch Levitation ein Teil der Schmelze als Kristallisationskeim während des Wachstumsprozesses fungiert. Als Ausgangsmaterial wird nichtleitendes In_2O_3 verwendet, welches mittels Induktion aufgeheizt wird. Ab einer Temperatur von etwas über 1800°C beginnt die Zersetzung des In_2O_3 und es wird leitfähig. Durch weiteres Erwärmen auf ca. 1950°C steigt die Zersetzungsrate und die Leitfähigkeit des Materials nimmt weiter zu. Daraus resultiert, dass das durch Induktion erwärmte Volumen weiter zunimmt und das In_2O_3 schlagartig schmilzt. Als Schmelze vorliegend, ist In_2O_3 noch leitfähiger und durch die Heizung werden magnetische Felder in die Schmelze induziert. Daraus resultieren auf das In_2O_3 wirkende Kräfte, die die Gravitationskraft übersteigen, sodass eine Lücke zwischen Schmelze und Tiegelwand gebildet wird. Somit kann die Levitation kontrolliert werden und es kann sich ein Kristallisationskeim bilden.

Der verwendete In_2O_3 -Einkristall (InO-54.06) wurde nach dem Wachstumsprozess einem weiteren Ausheilverfahren ausgesetzt. Er wurde bei 800°C - 1000°C für 140 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. Danach folgten 40 Stunden bei 400°C in einer (5% H_2 , 95% Ar)-Atmosphäre. Bei Voruntersuchungen, durchgeführt am IKZ, wurden die Ladungsträgerkonzentration mit ($n = 3,0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), der spezifische Widerstand ($\rho = 0,023 \Omega \text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 145 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) bestimmt [Gal13].

Im Folgenden wird auf die elektronische Struktur von In_2O_3 eingegangen. Die Studie von Clark et al. [Cla11] zeigt, dass die Bandlücke in In_2O_3 $3,03 \text{eV}$ beträgt. Des Weiteren ist in Abbildung 4 (b) in [Kin09] erkenntlich, dass das VB hauptsächlich p-Charakter und nur geringe s- und d-Anteile auf-

weist. Dafür wurde die *broadened density of states*-Methode verwendet, die in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten ist.

3.5 Gallium-Indium-Zink-Oxid

In diesem Unterkapitel wird der GIZO-Film eingeführt. Es handelt sich um ein amorphes Dünnschichtsystem [Bar08], weshalb hier eine Beschreibung der Kristallstruktur entfällt. Somit wird ausschließlich auf optische Eigenschaften und den Wachstumsprozess eingegangen.

In optischen Messungen wurde eine Bandlücke von 3,37eV identifiziert [YU14]. Des Weiteren ist bei Raumtemperatur durchgeführten Photolumineszenz-Messungen eine Emission bei 2,76eV erkennbar (Abb. 1 (b) in [YU14]).

Die GIZO-Dünnschichtprobe wurde mittels Radiofrequenz-Magnetronspuiten abgeschieden. Als Substrat diente hochdotiertes Silizium mit einer SiO₂-Schicht von 100nm. Darauf wurde die ca. 5nm dicke GIZO-Schicht bei Raumtemperatur aufgewachsen. Als Ausgangsmaterial wurde eine Keramik mit der molaren Zusammensetzung von 1:2:1 (Ga₂O₃:In₂O₃:ZnO) verwendet. Der Substrat-Keramik-Abstand betrug 15cm und der Druck war 6×10^{-4} Pa. Die Sauerstoffbeimischung wurde zwischen 0% und 10% des gesamten Ar- und O₂-Drucks, welcher während des Abscheidungsprozesses 0,7Pa betrug, variiert. Des Weiteren wurde die Leistung zwischen 25 und 150W variiert. Die untersuchte Probe wurde ohne weitere Ausheilprozesse verwendet.

Voruntersuchungen wurden bereits in der Arbeitsgruppe um Prof. Fortunato durchgeführt. In diesem Rahmen wurde die Ladungsträgermobilität mit $\mu = 46\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt [Bar08].

3.6 Probenpräparation

Alle untersuchten Einkristalle wurden mittels Silberleitkleber auf den Probenträger geklebt. Die Verwendung des Silberleitklebers ist notwendig, um

einen ohmschen Kontakt herzustellen und somit Aufladungen während der Messung zu vermeiden. Auf der Probe wurde, ebenfalls mit Silberleitkleber, ein Aluminium-Spalthebel befestigt. Diese Probenträger-Probe-Hebel-Vorrichtung wurde mittig in einen Probenhalter geschraubt, sodass die Position genau bekannt war. Nachdem die Probe in das *ultra high vacuum* (UHV) ($< 2 \times 10^{-9}$ mbar) eingeschleust wurde, wurde der Kristall mit Hilfe des Transfersystems gespalten. Somit konnten Oberflächenkontaminationen vermieden werden. Durch eine optische Kontrolle unter UHV-Bedingungen wurde die erfolgreiche Spaltung überprüft. Danach erfolgt der Transfer der Probe zur Messposition.

Die Dünnschichtsysteme wurden ohne weitere Reinigungsprozesse in das UHV eingeschleust und vermessen.

Kapitel 4

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Es unterteilt sich in zwei Unterkapitel. Das erste Unterkapitel enthält die Ergebnisse der Einkristalle (ZnO , Ga_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3), während im zweiten die Ergebnisse der Dünnschichten (SnO_x und GIZO) gezeigt werden. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die Messungen, die an allen Proben durchgeführten wurden, aufgelistet. Die Reihenfolge für die gezeigten Ergebnisse ist für alle untersuchten Materialien gleich, dies erleichtert den Vergleich der einzelnen untersuchten Systeme und wird ebenfalls in der Diskussion fortgeführt.

Tab. 4.1: Übersicht aller Materialien und an ihnen durchgeführte Messungen.

Material	PES	XAS/resPES				
		O1s	Zn2p	Ga2p	Sn3d	In3d
Einkristalle:						
ZnO	X	X	X	-	-	-
Ga ₂ O ₃	X	X	-	X	-	-
SnO ₂	X	X	-	-	X	-
In ₂ O ₃	X	X	-	-	-	X
Dünnschichten:						
GIZO	X	X	X	X	-	X
SnO _x	X	X	-	-	X	-

Begonnen wird mit den Übersichts-, Rumpfniveau- und VB-Spektren, womit sich die Elementeverhältnisse bestimmen lassen (siehe in der Diskussion, Abschnitt 5.1). Darauf folgen die XAS-Spektren, welche sowohl im

TEY- und pIY-Modus gezeigt werden und die resPES-Daten. Aus diesen ist es möglich die elektronische Struktur und die pDOS experimentell zu bestimmen (siehe Diskussion, Abschnitt 5.2.3). Für Details zu den einzelnen Untersuchungsmethoden wird auf das Kapitel 2 verwiesen.

4.1 Einkristalle

4.1.1 Zinkoxid (ZnO)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des mittels Bridgeman-Verfahren am IKZ gezüchteten ZnO-Einkristalls gezeigt. Bei Voruntersuchungen wurden die Ladungsträgerkonzentration mit $n = 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, der spezifische Widerstand mit $\rho = 0,15 \Omega \text{cm}$ und die Ladungsträgermobilität mit $\mu = 200 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Kli08] bestimmt.

4.1.1.1 PES-Ergebnisse

Im Folgenden werden die PES-Daten des ZnO-Einkristalls dargestellt. In Abbildung 4.1 (a) ist das gemessene Übersichtsspektrum gezeigt. Es sind ausschließlich Emissionen zu erkennen, die eindeutig dem ZnO zugeordnet werden können. Die $\text{Zn}2p_{1/2}$ - und $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus liegen bei BE von -1046eV bzw. -1022eV. Das O1-Niveau ist bei einer BE von -531eV. Zusätzlich sind noch das $\text{Zn}3s$ -, bei -141eV, das $\text{Zn}3p$ -, bei -90eV, und das $\text{Zn}3d$ -Niveau, bei -11eV, erkennbar. Der O-KLL Auger-Zerfall hat eine KE von 508eV und die Zn-LMM Auger-Emission tritt bei einer KE von 988eV auf. Das VB, sowie die O2s- und $\text{Zn}3d$ -Rumpfniveaus, aufgenommen bei einer PE von 640eV, ist in Abb. 4.1 (b) gezeigt. Das VB ist zusätzlich mit einem Faktor 10 vergrößert dargestellt. Das O2s-Level liegt bei -22,8eV und das $\text{Zn}3d$ -Niveau bei -10,8eV. Das VB zeigt die für ZnO typische Struktur [Rödl14].

Abbildung 4.2 (a) stellt das VB aufgenommen bei 640eV dar. Das VBM bei -3,4eV wurde durch Extrapolation bestimmt und stimmt mit früheren Studien überein [Don04]. Es sind zwei Peaks im VB erkennbar (I-II). Sie

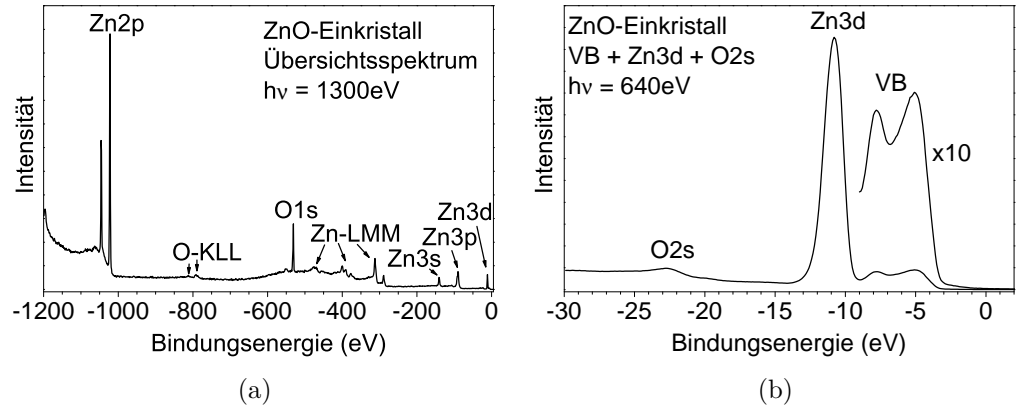


Abb. 4.1: Übersichtsspektrum (a) des ZnO-Einkristalls aufgenommen bei $h\nu = 1300\text{ eV}$ und das VB, inklusive O2s- und Zn3d-Rumpfniveau, (b) aufgenommen bei $h\nu = 640\text{ eV}$.

liegen bei BE von $-5,1\text{ eV}$ (I) und $-7,8\text{ eV}$ (II). Beide Peaks resultieren aus der Hybridisierung der O2p-Zustände mit Beimischungen von Zn3d-, Zn4s- und Zn4p-Zuständen, wobei der Peak I eher Zn4p-Anteile und der Peak II eher Zn4s-Anteile hat [[Rödl14, Don04]]. Die Vergrößerung um den Faktor 10 zeigt Emissionen bis zur E_F , was auf Zustände in der Bandlücke hindeutet. Das O1s Rumpfniveau, gemessen bei PE von 640 eV (schwarz) und 1300 eV (rot), ist in Abb. 4.2 (b) gezeigt. Es sind zwei Komponenten erkennbar. Die erste Komponente liegt bei $-530,9\text{ eV}$ und die zweite bei $-532,6\text{ eV}$. Diese gemessenen Werte stimmen mit früheren Studien überein [Bär06]. Der erste Peak kann dabei eindeutig dem Sauerstoff des ZnO zugewiesen werden. Es ist ersichtlich, dass die zweite Komponente bei der Messung, welche bei 640 eV durchgeführt wurde, eine höhere Intensität aufweist, als bei der Messung mit 1300 eV , was für einen Oberflächendefekt spricht. Die gefitteten O1s Rumpfniveaus aus Abb. 4.2 (b) sind in Abbildung 4.2 (c) für 1300 eV und (d) für 640 eV dargestellt.

Das Zn2p-Rumpfniveau ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Zn2p_{1/2}-Komponente liegt bei $-1045,3\text{ eV}$ und die korrespondierende 2p_{3/2}-Komponente bei $-1022,1\text{ eV}$. Dies entspricht einer Spin-Bahn-Aufspaltung von $23,2\text{ eV}$. In den vergrößerten Ausschnitten der Abbildung 4.3 und der zugehörigen Peak-

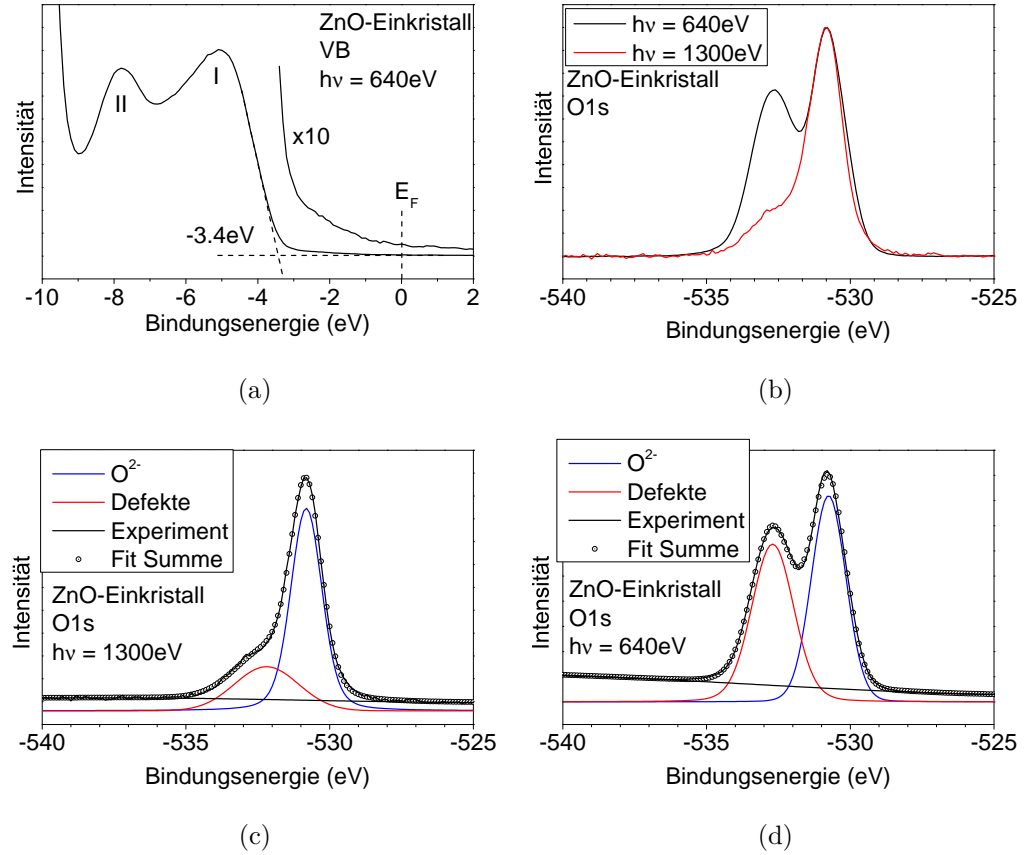


Abb. 4.2: VB-Spektrum gemessen bei 640eV (a), die O1s-Spektren (b) des ZnO-Einkristalls aufgenommen bei $h\nu = 1300\text{eV}$ (rot) und bei $h\nu = 640\text{eV}$ (schwarz), sowie deren Peakzerlegung bei 1300eV (c) und 640eV (d).

zerlegung ist zu erkennen, dass jedes Niveau drei Satelliten hat. Die erste Struktur (Satellit 1) ist um 9,1eV, relativ zum Hauptpeak, zu höheren BE verschoben und hat nicht das erwartete 1:2 Verhältnis, welches für 2p-Niveaus besteht [Mou95]. Das vorliegende Verhältnis beträgt stattdessen 1:1. Die Satelliten 2 und 3 sind um 15,8eV bzw. 18,7eV zu höheren BE verschoben. Bei diesen liegt das erwartete 1:2 Verhältnis vor.

In den Tabellen 4.2 und 4.3 sind die Satelliten bzw. die gemessenen BE der O1s- und $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus, sowie deren FWHM für den Zinkoxideinkristall zusammengefasst.

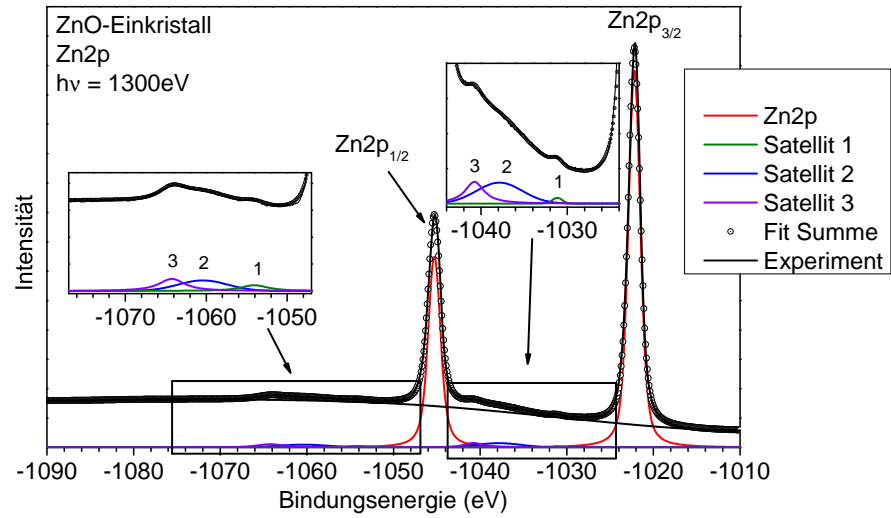


Abb. 4.3: Zn2p-Rumpfniveau des ZnO-Einkristalls aufgenommen bei $h\nu = 1300\text{eV}$. Die Innendarstellungen zeigen drei Satelliten. Der erste (Satellit 1) liegt um $9,1\text{eV}$ zu höheren BE verschoben. Die Satelliten 2 und 3 sind jeweils um $15,8\text{eV}$ und $18,7\text{eV}$ zu höheren BE verschoben.

Tab. 4.2: Relative Lage der Satelliten und das Verhältnis der Satelliten, von der $2p_{3/2}$ - zur $2p_{1/2}$ -Komponente, des Zn2p-Rumpfniveaus.

Satellit	relative BE (eV)	Verhältnis
1	-9,1	1:1
2	-15,8	2:1
3	-18,7	2:1

Tab. 4.3: Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des ZnO-Einkristalls.

Rumpfniveau	BE (eV)	FWHM (eV)
O1s	-530,9	1,3
Zn2p _{3/2}	-1022,1	1,6

4.1.1.2 XAS-Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die XAS-Daten des Zinkoxideinkristalls gezeigt. Dazu werden die TEY- und pIY-Daten verglichen und Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten aufgezeigt. In Abbildung 4.4 (a) sind die XAS-Messungen an den Zn2p-Absorptionskanten im PE-Bereich von 1015eV bis 1060eV gezeigt. Somit ist sowohl die Absorption an der L3- als auch an der L2-Kante beinhaltet. Die Differenz in den pIY- und TEY-Messungen bei höheren PE ergibt sich durch den unterschiedlichen Untergrund. Beim TEY wird der gesamte Sekundärelektronenuntergrund mit gemessen, was hingegen bei den resPES-Messungen im Abschnitt 4.1.1.3 nicht der Fall ist. Daraus resultiert eine Untergrunddifferenz zwischen beiden Messmodi (pIY und TEY). Deshalb wurde die Normierung auf das Absorptionsmaximum, was für die XAS-Daten gemessen an der Zn2p-Kante bei einer PE von 1028,0eV (schwarzer Pfeil) liegt, durchgeführt. Die erste Absorptionskante ist nach den PES-Messungen des Zn2p-Rumpfniveaus bei 1022,1eV und ist mit $E_F(L3)$ gekennzeichnet. Es sind sechs Komponenten erkennbar ($I_3 - VI_3$), welche sich nach der Spin-Bahn-Aufspaltung von 23,2eV wiederholen ($I_2 - VI_2$), jedoch sind V_2 und VI_2 außerhalb des gezeigten Bereichs. Die erste Komponente (I_3) liegt direkt im Bereich der E_F . Darauf folgen Peaks bei 1026,4eV (II_3), 1028,0eV (III_3), 1032,5eV (IV_3), 1037,9eV (V_3) und 1040,8eV (VI_3).

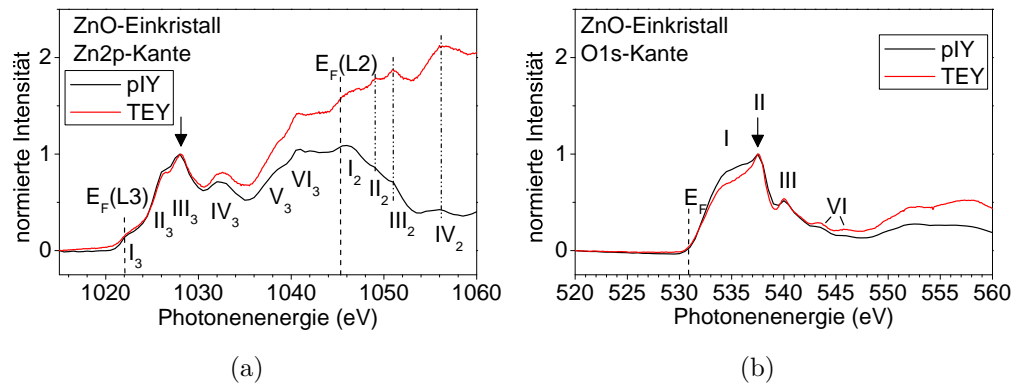


Abb. 4.4: XAS-Messungen für den ZnO-Einkristall an der Zn2p- (linke Abbildung) und O1s-Absorptionskante (rechte Abbildung).

In Abb. 4.4 b) sind die XAS-Daten aufgenommen an der O1s-Absorptions-

kante dargestellt. Der Hauptpeak liegt bei 537,5eV (II) und bildet mit einer Schulter bei 534,5eV (I), welche in den pIY-Daten ausgeprägter ist, die Hauptabsorption. Darauf folgt ein Peak bei 540eV (III) und eine schwache Doppelpeakstruktur (IV) bei 543,3eV und 545,8eV. Die Normierung erfolgte auf den Hauptpeak (II), welcher mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet ist. Die Absorptionsfeatures I - III werden hauptsächlich der Hybridisierung von O2p- und Zn4s-Zuständen zugeschrieben [Don04]. Darauf folgen bis zu einer PE von 550eV Zustände die aus der Hybridisierung von O2p- und Zn4p-Zuständen resultieren [Don04]. Über 550eV liegen gemischte O2p-Zn4d-Zustände vor [Don04].

4.1.1.3 resPES-Ergebnisse

Für weiterführende Untersuchungen der elektronischen Zustände des ZnO, die dem Zink bzw. dem Sauerstoff zugeschrieben werden können, wurden komplette Datensätze von VB-Spektren um die Zn2p- bzw. O1s-Absorptionskante aufgenommen. Diese aufgenommenen resPES-Daten des ZnO-Einkristalls, dargestellt als Kontourplots, sind der Inhalt dieses Unterkapitels. Sie bilden die Grundlage für die im Abschnitt 4.1.1.2 gezeigten pIY-Kurven. Begonnen wird mit einem Set aus Energieverteilungskurven um die O1s-Absorptionskante (Abb. 4.5). Dieses wurde aufgenommen, um die Sauerstoffzustände im CB zu charakterisieren. Die kompletten Daten wurden zwischen PE von 520eV und 560eV gemessen. Die Intensität der einzelnen VB-Spektren ist farblich kodiert (siehe Skala Abb. 4.5) und logarithmisch dargestellt. Die E_F , bei einer PE von 530,9eV, ist in dieser Abbildung als vertikale weiße, gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Die VB-Zustände liegen in dieser Darstellung um eine Energie des Anfangszustandes von -5eV und stellen sich als horizontale Linien dar, genau wie die Zn3d- und O2s-Zustände bei jeweils -11eV und -23eV. Der Sauerstoff KLL-Auger-Zerfall, als Prozess konstanter kinetischer Energie, verläuft in der gewählten Darstellung unter einem Winkel von 45°. Dabei sind alle erlaubten KLL-Zerfälle mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Der KL_1L_1 Auger mit einem einzigen möglichen Endzustand (1S) hat eine KE von

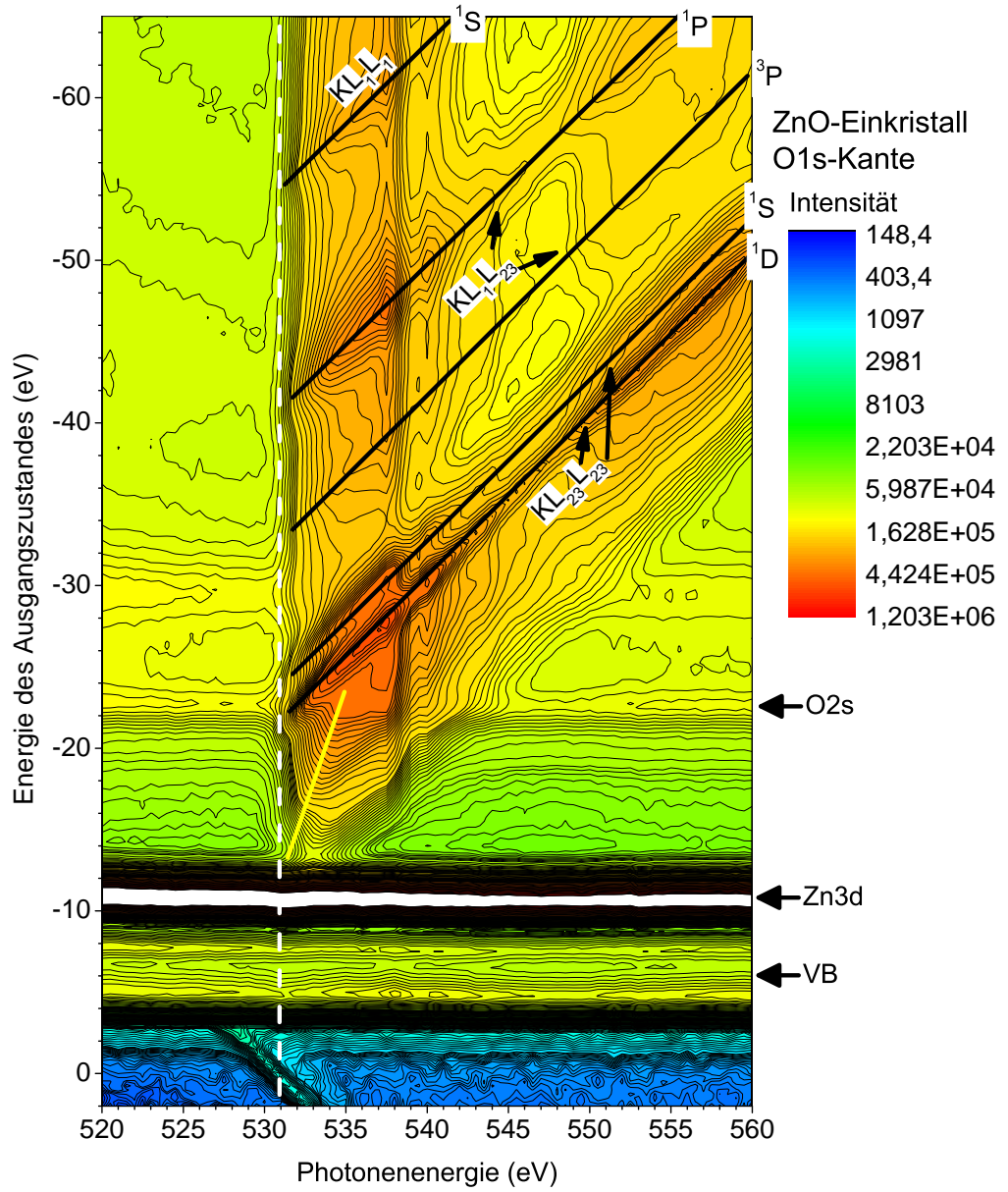


Abb. 4.5: resPES-Daten des ZnO-Einkristalls aufgenommen an der O1s-Absorptionskante. Es sind die 5 erwarteten Endzustände des O-KLL Augers (KL_1L_1 -Auger (1S), $KL_1L_{2,3}$ (1P und 3P), $KL_{2,3}L_{2,3}$ (1S und 1D) zu erkennen. Beiträge mit höheren KE sind zu erkennen (gelbe Linie).

476,6eV. Der $KL_1L_{2,3}$ ist mit zwei Endzuständen erkennbar, die dem 1P (KE = 490,3eV) und dem 3P -Zustand (498,3eV) zugeschrieben werden. Der KLL Auger mit der höchsten KE ist der $KL_{2,3}L_{2,3}$ Zerfall. Dieser zeigt sowohl die 1S - (507,1eV), als auch die 1D -Komponente (509,2eV). Der 3P -Endzustand ist aufgrund des Paritätsverbotes nicht vorhanden. Nichtsdestotrotz gibt es Abweichungen in Abb.4.5 von den erwähnten Augerzerfällen. Um die Resonanz (zwischen PE von 531eV und 538eV) sind Beiträge mit höherer KE, als der 1D -Zustand des $KL_{2,3}L_{2,3}$ Augers, zu erkennen. Diese Beiträge (gelbe Linie) verlaufen unter einem Winkel von $67,5^\circ$, was auf das Vorhandensein von Augerzerfällen hindeutet, die einen 3 Loch-Endzustand haben [Rich12] und für lokalisierte Zustände spricht. Bei diesen handelt es sich um CT-Zustände, bei denen ein Elektron aus den O2p-Zuständen in unbesetzte Metallzustände transferiert wird. Somit bildet sich ein stark lokalisierter Zustand [Rich14].

Im Folgenden werden die resPES-Messungen an den Zn2p-Absorptionskanten gezeigt. In Abbildung 4.6 sind sowohl die Zn2p $_{3/2}$ - als auch die Zn2p $_{1/2}$ -Kante dargestellt. Dafür wurden die PE im Bereich von 1015eV bis 1060eV variiert und die Energie des Ausgangszustandes im Bereich von 5eV bis -60eV aufgenommen. Es wurde wieder eine logarithmische Intensitätsdarstellung gewählt. Auch in dieser Abbildung verlaufen die Rumpfniveaus des O2s bei -23eV, des Zn3d bei -11eV, sowie das VB um -5eV horizontal. Des Weiteren sind der Zn-L $_3M_{4,5}M_{4,5}$ und der Zn-L $_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Zerfall gezeigt. Zum besseren Verständnis wird nur auf die Zn2p $_{3/2}$ -Kante eingegangen, da die Beschreibung der beiden Kanten identisch verläuft. Der Zn-L $_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Zerfall zeigt die erwartete LMM Struktur, mit den 1S - (983,4eV), 1G - (988,5eV) und 3F -Zuständen (991,6eV), die für einen solchen Auger-Zerfall erwartet werden. Die 1D - und 3P -Endzustände sind ebenfalls vorhanden, jedoch durch ihre geringe Übergangswahrscheinlichkeit nicht so markant, wie die vorher beschriebenen Endzustände. Dieser erwartete Auger-Zerfall ist jedoch erst ab einer PE von 1024eV eindeutig zu identifizieren.

Um die E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche für die Zn2p $_{3/2}$ -Absorptionskante bei 1022,1eV liegt ($E_F(L3)$), ist ein abweichender Verlauf

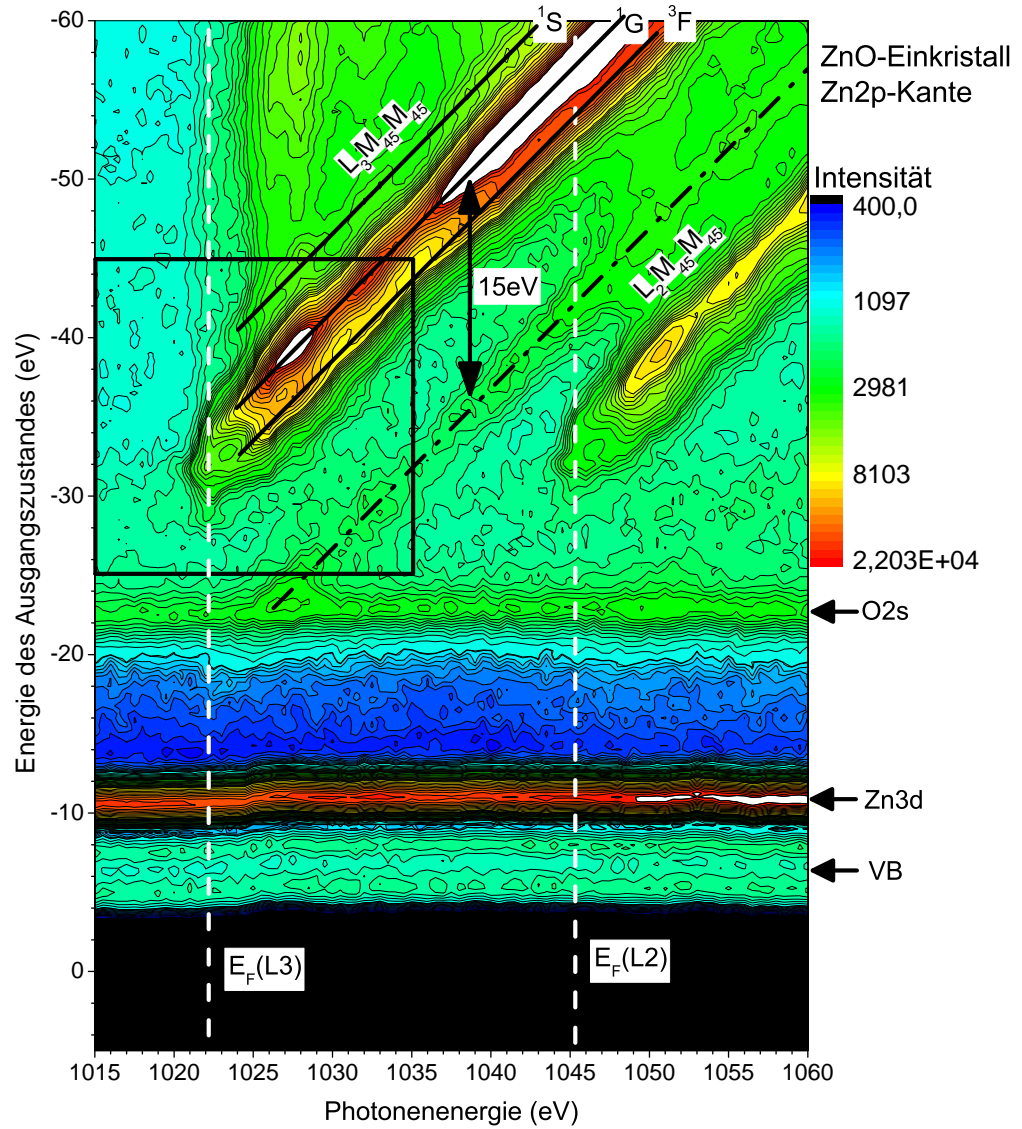


Abb. 4.6: resPES-Messungen an der Zn2p-Absorptionskante des ZnO-Einkristalls. Gezeigt ist der Zn- $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ und der Zn- $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Zerfall. Der Zn- $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Zerfall zeigt die erwartete LMM Struktur ($1S$ -, $1G$ - und $3F$ -Zustände). Dieser Zerfallskanal ist jedoch erst ab einer PE von 1024eV eindeutig zu identifizieren. Um die E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche bei 1022,1eV liegt, ist ein abweichender Verlauf des Augers zu erkennen. Des Weiteren ist ein zusätzlicher Auger-Zerfall, welcher um 15eV zu höheren KE verschoben ist, zu erkennen.

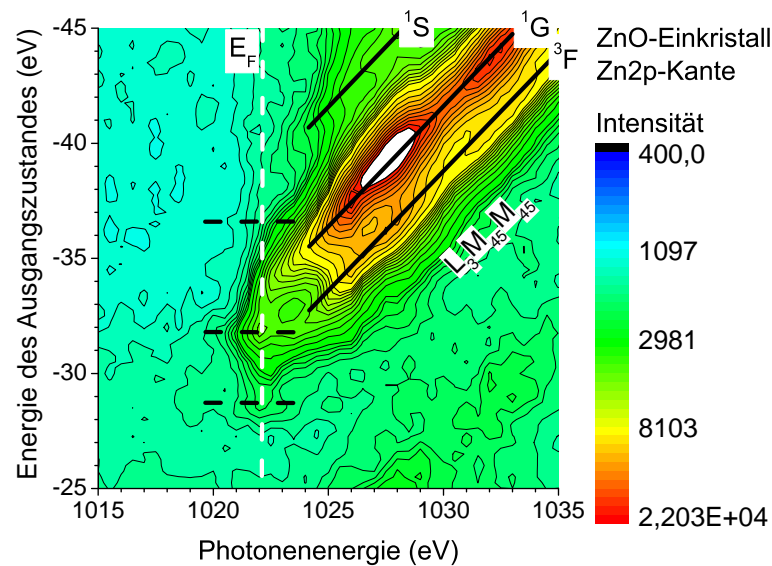


Abb. 4.7: Detaillierte Darstellung des resPES-Signals um die Zn2p-Kante. Um die E_F (weiße, senkrechte Linie gekennzeichnet), ist ein vom normalen Zn-L₃M_{4,5}-Auger-Zerfall abweichendes Verhalten erkennbar (schwarze, horizontale, gestrichelte Linien).

des Augers zu erkennen. Um dies zu verdeutlichen wurde der Ausschnitt um die E_F (schwarze Umrandung) in Abb. 4.7 vergrößert dargestellt. Des Weiteren ist in Abbildung 4.6 ein zusätzlicher Auger-Zerfall zu erkennen (schwarze gestrichelte Linie). Dieser ist um 15eV zu höheren KE verschoben. Dieser ist bis jetzt nicht in der Literatur beschrieben und findet seine erste Erwähnung in dieser Arbeit.

Für die detaillierte Darstellung des resPES-Signals um die Zn-L₃M_{4,5}M_{4,5}-Kante (Abb. 4.7) wurde der PE-Bereich von 1015eV bis 1035eV und der Energiebereich des Anfangszustandes von -25eV bis -45eV ausgewählt. Der Anfang des L₃M_{4,5}M_{4,5} Augers, um die E_F (weiße, senkrechte Linie), zeigt ein anderes Verhalten (schwarze, horizontale, gestrichelte Linien). Dieses Verhalten wurde bereits für andere Materialsysteme, wie Ga und GaP [Chi80], NiO [Fin99] und La_{2-x}Sr_xCuO₄ [Bro07] beschrieben und deutet auf ein nicht vollständig geschlossenes 3d-Niveau hin. Dieses Verhalten ist für ZnO nicht erwartet worden und auch in der Literatur bis jetzt nicht beschrieben.

Die VB-Daten, sowie die aus den resPES-Messungen gewonnenen pIY-Daten

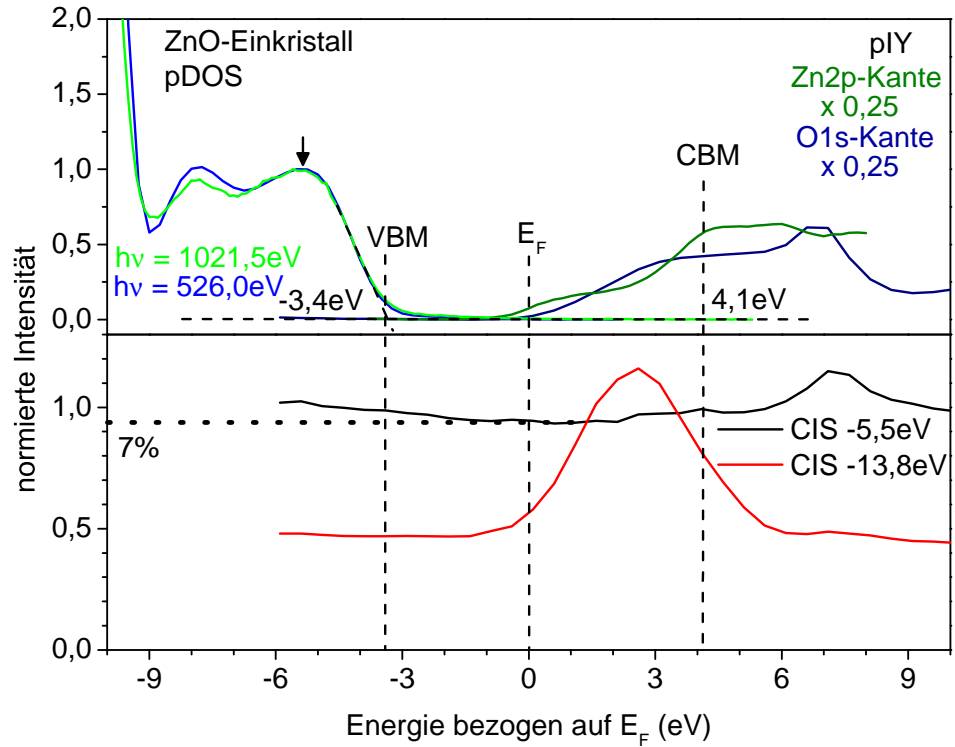


Abb. 4.8: Experimentell bestimmte pDOS aus den resPES-Daten (obere Abbildung). Die VB aufgenommen bei 526,0eV und 1021,5eV stehen für Sauerstoff (blau) und Zink (grün). Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY aufgenommen an den O1s (dunkelblau) und Zn2p-Kanten (dunkelgrün) repräsentiert. In der unteren Abbildung sind die CIS-Spektren aufgenommen bei -5,5eV (auf dem VB) und -13,8eV (Einsetzen des Augerprozesses) zu sehen. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum der VB bei -5,1eV (schwarzer Pfeil) normiert und auf E_F bezogen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen das VBM, die E_F und das CBM.

werden in Abb. 4.8 (oberer Teil) kombiniert, um so die elektronische Struktur quantitativ zu ermitteln. Die jeweiligen VB aufgenommen bei 526,0eV und 1021,5eV stehen für die korrespondierenden Elemente, Sauerstoff (blau) und Zink (grün). Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY, aufgenommen an den O1s- (dunkelblau) und Zn2p-Kanten (dunkelgrün), repräsentiert.

Es ist offensichtlich, dass im VB keine signifikanten Unterschiede für die verschiedenen Anregungsenergien vorhanden sind. Wiederum kann das VBM

zu -3,4eV bestimmt werden (Abbildung 4.2 (a)). Sowohl das pIY der Zn2p-Absorptionskante, als auch das an der O1s-Kante wurden mit dem Skalierungsfaktor 0,25 multipliziert. Es ist ersichtlich, dass die ersten unbesetzten Zustände Zinkcharakter haben und die unbesetzten Sauerstoffzustände erst bei ca. 0,5eV höheren PE messbar sind. An beiden Absorptionskanten ist jedoch schon eine messbare Zustandsdichte unterhalb von E_F vorhanden, so dass sich die Zustandsdichten des VB und CB überschneiden. Dieses Verhalten wurde nicht erwartet.

Im unteren Teil der Abb. 4.8 sind die CIS-Messungen aufgenommen bei -5,5eV (auf dem VB) und bei 13,8eV (beim Einsetzen des Auger-Prozesses, in Abb. 4.5 mit gelber Linie gekennzeichnet) gemessen an der O1s-Kante gezeigt. Die CIS-Messung aufgenommen bei -13,8eV repräsentiert die schon oben erwähnten CT-Zustände. Es ist zu erkennen, dass diese CT-Zustände ihr Maximum bei 2,6eV haben. Der FWHM-Wert dieses CIS-Spektrums, welcher bei 4,1eV liegt, wird verwendet, um die Energie zu definieren, bei der lokalisierte Zustände von kovalenten CB-Zuständen separiert sind [Hae16]. Diese Energie ist mit CBM gekennzeichnet. Die CIS-Messung bei -5,5eV repräsentiert polaronische Zustände [Hae16]. Diese wurden von [McK12] in HfO_2 beschrieben. Dabei wird ein Elektron von seinem angestammten Platz entfernt und das zurückbleibende Defektelektron wird durch Relaxationsprozesse des Gitters stabilisiert. Diese polaronischen Zustände existieren bereits unterhalb des VBM und erstrecken sich über die gesamte kovalente Bandlücke und haben einen relativen Anteil von 7% an den VB-Zuständen. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum des VB bei -5,1eV (schwarzer Pfeil) normiert und auf E_F bezogen. Dies ist möglich, indem die BE des entsprechenden Rumpfniveaus vom pIY-Spektrum subtrahiert wird.

4.1.2 Galliumoxid (Ga_2O_3)

Der Inhalt dieses Kapitels sind die Ergebnisse des mittels der Czochralski-Methode gezüchteten Ga_2O_3 -Einkristalls. Bei Voruntersuchungen, durchgeführt am IKZ, wurde die Ladungsträgerkonzentration ($n = 1,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), der spezifische Widerstand ($\rho = 0,15 \Omega \text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 120 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) bestimmt [Gal10].

4.1.2.1 PES-Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die PES-Daten des Ga_2O_3 -Einkristall gezeigt. In Abbildung 4.9 (a) ist das Übersichtsspektrum dargestellt. Dieses wurde mit einer PE von 1300eV aufgenommen. Das Ga2p-Signal befindet sich bei einer BE von -1119eV und das des O1s-Niveau bei -532eV. Die Komponenten der Ga3s- und Ga3p-Rumpfniveaus liegen jeweils bei -162eV und -107eV. Der O-KLL Auger und der Ga-LMM Auger befinden sich bei einer KE von 508eV beziehungsweise 1061eV. In Abb. 4.9 (b) sind das VB, sowie die O2s- und Ga3d-Niveaus, gemessen bei 640eV, gezeigt. Das O2s-Level erscheint bei -24,4eV und das Signal des Ga3d-Levels bei -21,4eV. Das VB stellt sich in der typischen Form für Ga_2O_3 dar [Mich12].

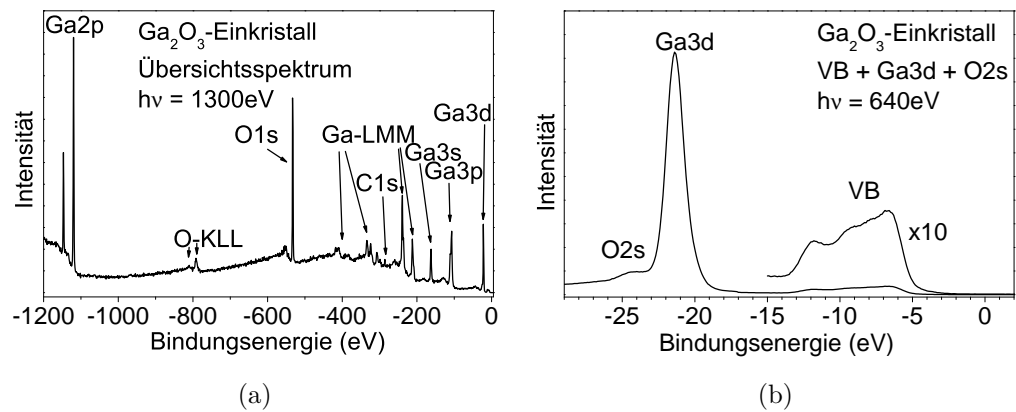


Abb. 4.9: Übersichtsspektrum (a) des Ga_2O_3 -Einkristalls aufgenommen bei $h\nu = 1300 \text{ eV}$ und das VB, inklusive der O2s- und Ga3d-Niveaus, (b) aufgenommen bei $h\nu = 640 \text{ eV}$.

Das VB, gemessen bei 640eV, ist in Abb. 4.10 (a) gezeigt. Es sind vier Peaks

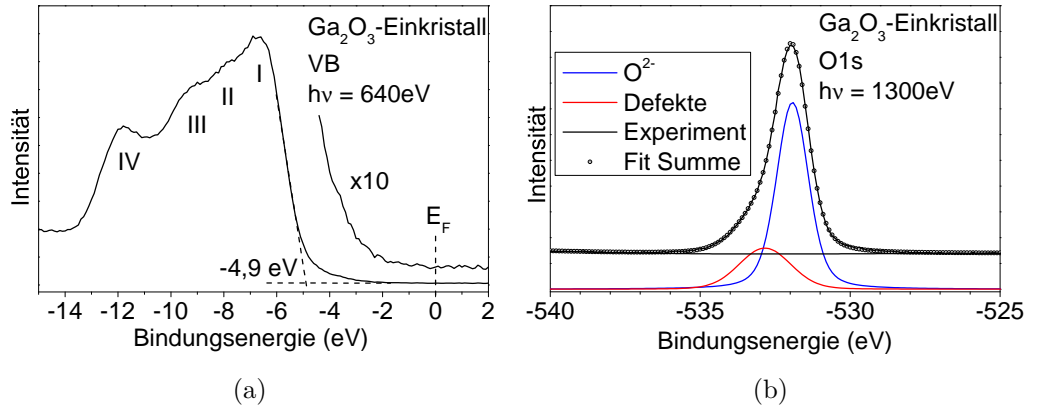


Abb. 4.10: Darstellung des bei 640eV gemessenen VB (a) und des O1s-Rumpfniveaus (b), aufgenommen bei $h\nu = 1300\text{eV}$, des Ga_2O_3 Einkristalls.

erkennbar (I-IV). Sie liegen bei BE von -6,6eV (I), -7,9eV (II), -9,1eV (III) und -11,8eV (IV). Das VBM lässt sich durch Extrapolation mit -4,9eV bestimmen. Dieser Wert stimmt mit früheren Studien überein [Mich12]. Dass es Emissionen bis zur E_F und damit Bandlückenzustände gibt, zeigt die Vergrößerung um den Faktor 10 ebenfalls in Abbildung 4.10 (a).

Das O1s-Signal ist in Abb. 4.10 (b), welches bei 640eV gemessen wurde, dargestellt. Es wurde mit zwei Komponenten gefittet. Die erste Komponente, welche die Hauptemission darstellt, liegt bei einer BE von -531,9eV und kann dem gebundenen Sauerstoff des Ga_2O_3 zugeordnet werden. Die zweite liegt bei BE = -532,8eV. Im Gegensatz zu [Mich12] konnten zwei Komponenten detektiert werden. Diese zweite Komponente könnte auf einen höheren Kohlenstoffanteil (siehe Abb. 4.9) im Kristall hindeuten, der auf eine andere Präparationsmethode, als in [Mich12] benutzt, zurückführbar ist.

In Abb. 4.11 ist das Ga2p Niveau, gemessen bei 1300eV, gezeigt. Die Signale des $\text{Ga}2p_{1/2}$ und des $\text{Ga}2p_{3/2}$ liegen bei -1146eV beziehungsweise -1119eV. Zusätzlich sind Satelliten bei höheren BE vorhanden, die im vergrößerten Ausschnitt deutlich sichtbar sind. Diese zusätzlichen Strukturen sind um 16,5eV und 25,8eV im Bezug auf die Hauptpeaks verschoben. Beide Satelliten zeigen das erwartete 1:2 Intensitätsverhältnis [Mou95]. In Tab. 4.4 sind diese Werte noch einmal zusammengefasst.

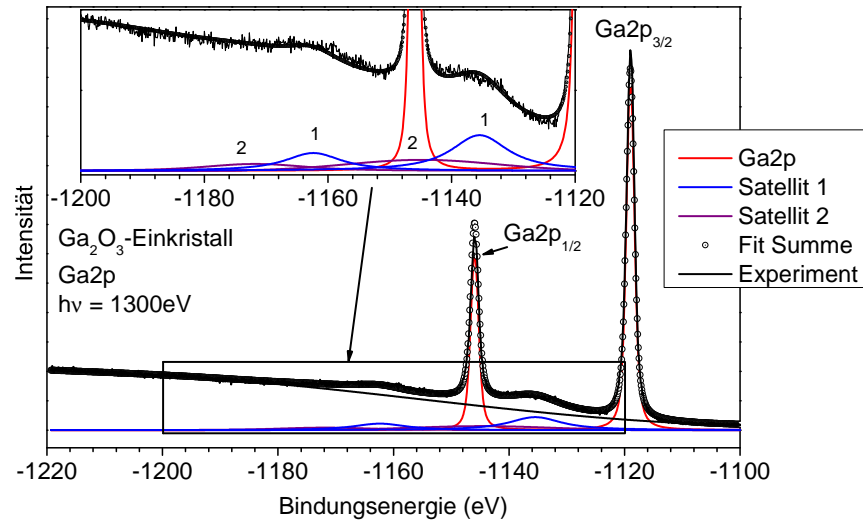


Abb. 4.11: Darstellung des Ga2p-Rumpfniveaus des Ga₂O₃-Einkristalls aufgenommen bei $h\nu = 1300\text{eV}$. In der Innendarstellung sind Strukturen erkennbar, welche um 16,5eV bzw 25,8eV zu höheren BE verschoben sind.

Tab. 4.4: Relative Lage der Satelliten und das Verhältnis der Satelliten, von der 2p_{3/2}- zur 2p_{1/2}-Komponente, des Ga2p-Rumpfniveaus.

Satellit	relative BE (eV)	Verhältnis
1	-16,5	2:1
2	-25,8	2:1

Die Lage der O1s- und Ga2p_{3/2}-Niveaus und die zugehörigen FWHM-Werte des Ga₂O₃-Einkristalls sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tab. 4.5: Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des Ga₂O₃-Einkristalls.

Rumpfniveau	BE (eV)	FWHM (eV)
O1s	-531,9	1,3
Ga2p _{3/2}	-1119,0	1,7

4.1.2.2 XAS-Ergebnisse

Im Folgenden wird auf die XAS-Daten des Ga₂O₃-Einkristalls eingegangen. Dazu werden sowohl die TEY und pIY verglichen. Die Differenz in der In-

tensität bei höheren PE ergibt sich wieder aus den, bereits im Abschnitt 4.1.1.2 erwähnten, Unterschieden im Untergrund.

Die Messungen an den Ga2p-Absorptionskanten im Bereich von 1112eV bis 1152eV sind in Abbildung 4.12 (a) gezeigt. Somit sind sowohl die Absorptionen an der L3- als auch an der L2 Kante beinhaltet. Die erste befindet sich nach den PES-Messungen bei 1119,0eV und ist mit $E_F(L3)$ gekennzeichnet. Es sind vier Komponenten erkennbar ($I_3 - IV_3$), welche sich nach der Spin-Bahn-Aufspaltung von 27,0eV wiederholen ($I_2 - IV_2$), wobei die Komponente IV_2 nicht im gezeigten Bereich liegt. Die erste Komponente (I_3) hat ihr Maximum direkt im Bereich der E_F , bei 1119,0eV. Darauf folgen Peaks bei 1122,0eV (II_3), 1023,5eV (III_3) und die Hauptabsorption bei 1129,0eV. Die Absorptionskurven aufgenommen an der O1s-Kante sind in Abb. 4.12 (b) gezeigt. Auch an dieser sind vier Komponenten erkennbar. Der erste Peak (I) mit der stärksten Absorption liegt bei 535,0eV. Darauf folgt eine Schulter bei 538,0eV (II), die in den Peak bei 541,5eV (III) übergeht. Bei 545,5eV (IV) ist nur eine schwache Schulter detektierbar.

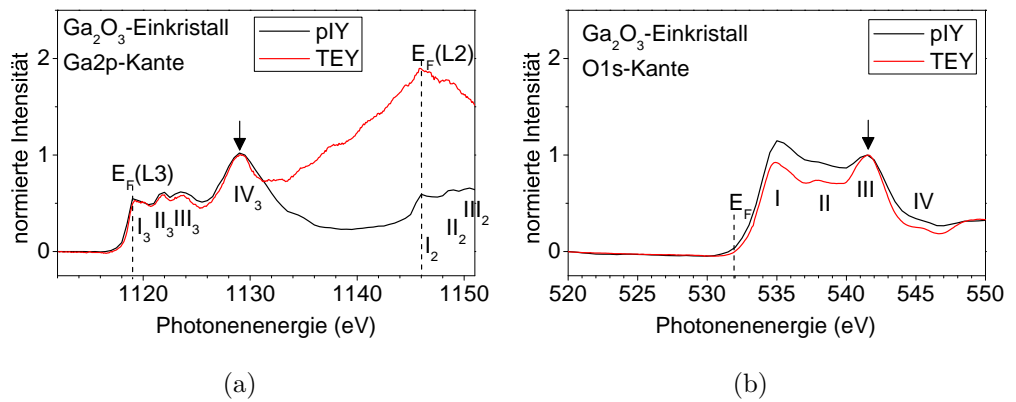


Abb. 4.12: XAS-Messungen für den Ga_2O_3 -Einkristall an der Ga2p- (a) und O1s-Absorptionskante (b).

4.1.2.3 resPES-Ergebnisse

Die resPES-Daten des Galliumoxideinkristalls, dargestellt als Kontourplots, sind der Inhalt des folgenden Unterkapitels.

Als erstes werden die Messungen an der O1s Absorptionskante (Abb. 4.13)

gezeigt. Die kompletten Daten wurden aufgenommen zwischen PE von 520eV und 560eV. Der Farbcode der einzelnen VB ist logarithmisch dargestellt. Die E_F , bei einer PE von 531,9eV, ist als vertikale weiße, gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Die VB-Zustände stellen sich als horizontale Linien dar und liegen in dieser Darstellung um -5eV. Ebenfalls als horizontale Linien sind die Ga3d-, welche auf Grund ihrer hohen Intensität in dieser Darstellung nicht mehr aufgelöst werden, und die O2s-Zustände bei jeweils -21,5eV und -24,5eV erkennbar. Der KL_1L_1 Auger-Zerfall, mit dem Endzustand 1S , hat eine KE von 474,0eV. Der $KL_1L_{2,3}$ ist mit seinen beiden Endzuständen, dem 1P bei 489,1eV und dem 3P -Zustand, bei 495,3eV erkennbar. Der $KL_{2,3}L_{2,3}$ Zerfall zeigt in der Abbildung 4.13 nur die 1D -Komponente (509,9eV). Des Weiteren sind wieder Abweichungen in Abb.4.5 von den erwähnten Auger-Zerfällen erkennbar. Bei PE um die Resonanz (532eV - 539eV) sind Beiträge mit höherer KE als der 1D -Zustand des $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Augers zu erkennen. Diese Beiträge (gelbe Linie) verlaufen unter einem Winkel von $67,5^\circ$, was auf Auger-Zerfälle, die einen 3-Loch-Endzustand haben [Rich12] und somit auf lokalisierte Zustände hindeutet.

Im Folgenden soll auf die resPES-Messungen an den Ga2p-Absorptionskanten eingegangen werden. In Abbildung 4.14 sind die Ga2p $_{3/2}$ - und die Ga2p $_{1/2}$ -Kante gezeigt. Dafür wird der PE-Bereich zwischen 1112eV und 1152eV und der Bereich von -20eV bis -70eV der Energie des Ausgangszustandes betrachtet. Die Intensität wurde wieder logarithmisch für die einzelnen VB dargestellt. Auch in dieser Abbildung sind die Rumpfniveaus des O2s bei -24,5eV und des Ga3d bei -21,5eV zu erkennen. Des Weiteren sind der Ga-L $_3M_{4,5}M_{4,5}$ und der Ga-L $_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Zerfall gezeigt. Da die Beschreibung an beiden Absorptionskanten identisch verläuft wird nur auf die Ga2p $_{3/2}$ -Kante eingegangen. Der Ga-L $_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Augerzerfall zeigt die erwartete LMM Auger-Struktur, mit den typischen 1S - (1056,7eV), 1G - (1061,6eV) und 3F -Zuständen (1065,0eV). Die 1D - und 3P -Endzustände sind ebenfalls vorhanden, jedoch durch ihre geringe Übergangswahrscheinlichkeit nicht so markant wie die vorher beschriebenen Endzustände. Dieser erwartete LMM Auger-Zerfall ist jedoch erst ab einer PE von 1121eV eindeutig

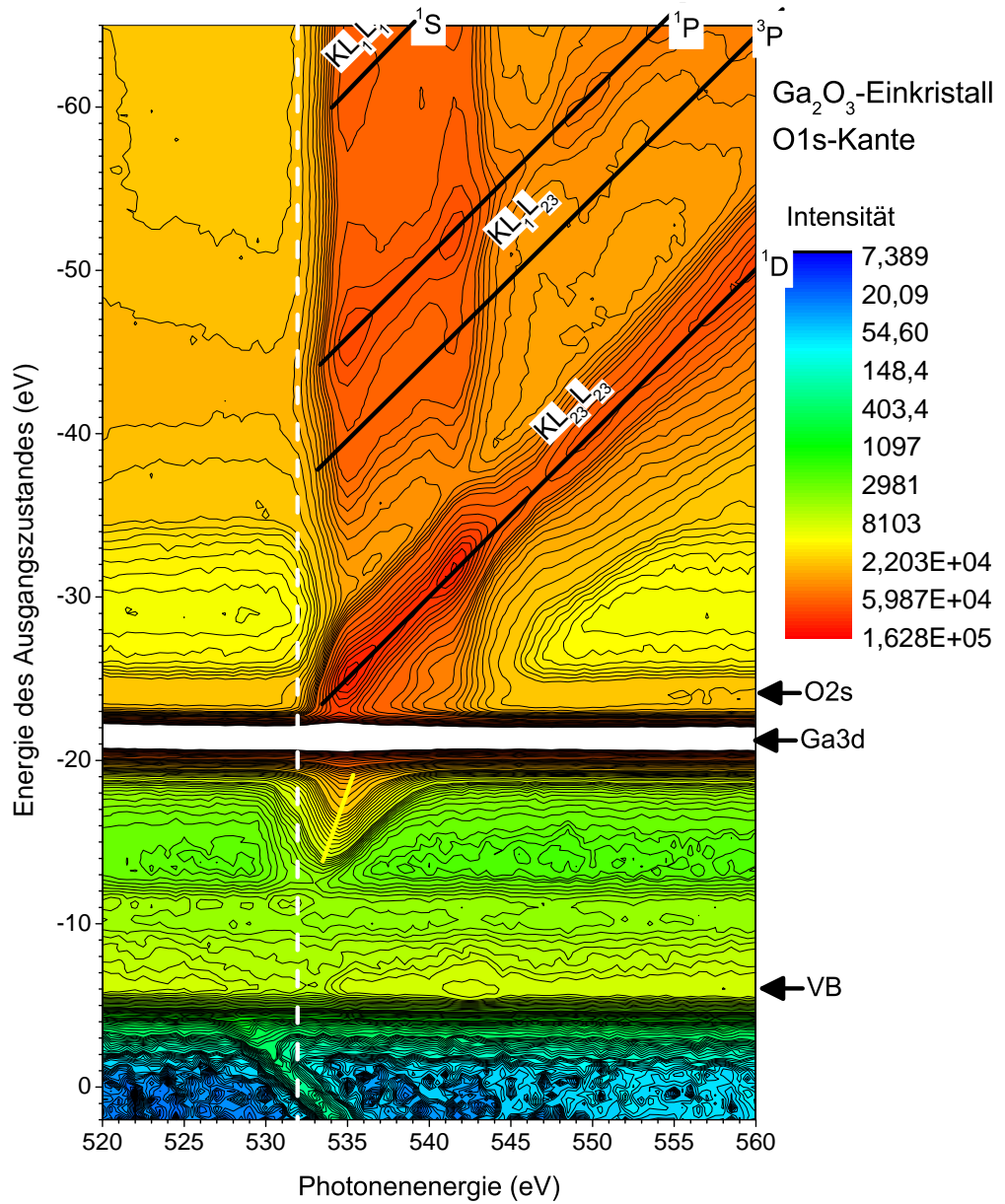


Abb. 4.13: Darstellung der resPES-Daten des Ga_2O_3 -Einkristalls aufgenommen an der O1s-Absorptionskante. Es sind die 4 Endzustände des O-KLL Augers (KL_1L_1 -Auger: $1S$, $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$: $1P$ bei 489,1eV und $3P$ bei 495,3eV, $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$: $1D$ (509,9eV) gezeigt. Diese verlaufen unter einem Winkel von 45° und kennzeichnen einen Prozess mit konstanter kinetischer Energie (schwarze Linien). Zusätzlich sind Beiträge mit höheren KE zu erkennen. Diese zeigen einen anderen Verlauf, als die vorher beschriebenen Augerzerfälle. Sie stellen sich unter einem Winkel von 67.5° dar (gelbe Linie).

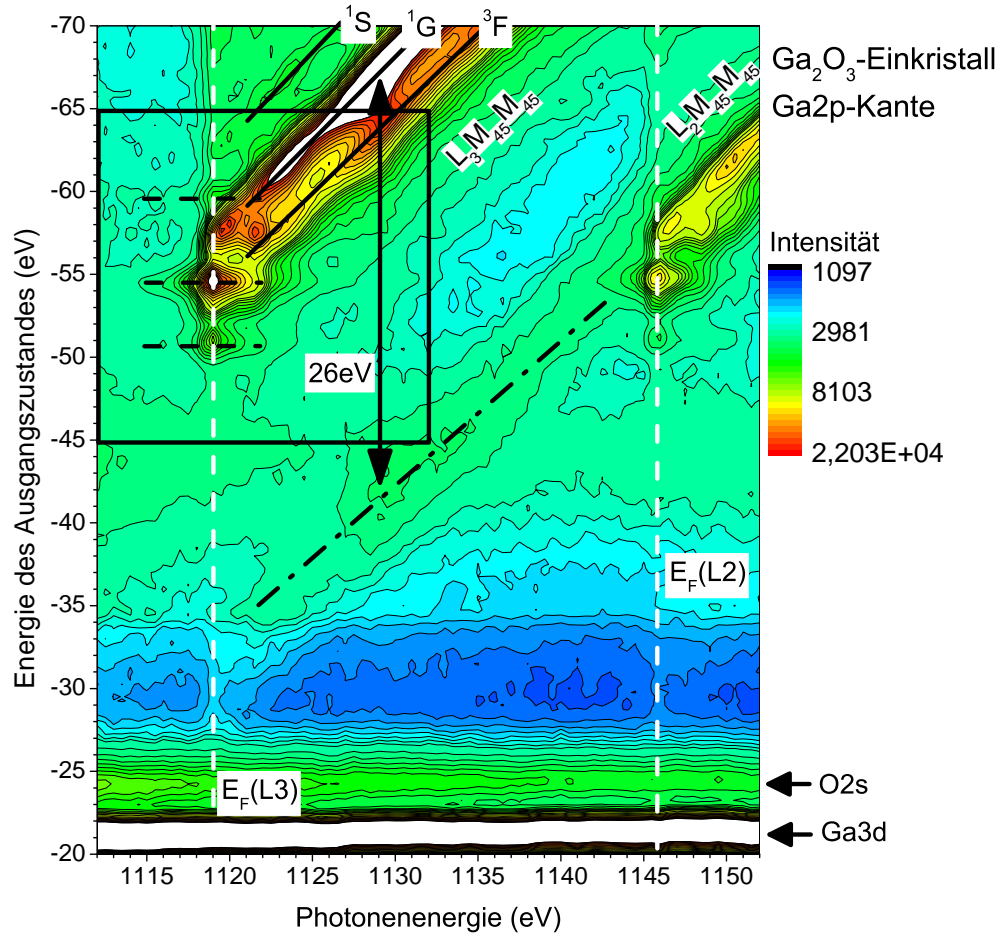


Abb. 4.14: Es sind der Ga-L₃M_{4,5}M_{4,5} und der Ga-L₂M_{4,5}M_{4,5} Auger-Zerfall gezeigt. Der Ga-L₃M_{4,5}M_{4,5}-Augerzerfall zeigt die erwartete LMM Struktur, mit den ¹S-, ¹G- und ³F-Zuständen. Dieser Auger-Kanal ist jedoch erst ab einer PE von 1121eV eindeutig zu erkennen. Um die E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche bei 1119,0eV liegt, ist ein abweichender Verlauf des Augers zu erkennen (gelbe Linie). Des Weiteren ist ein zusätzlicher Auger-Zerfall, welcher um 26eV zu höheren KE verschoben ist, zu erkennen.

zu identifizieren. Um die E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche für die $\text{Ga}2p_{3/2}$ -Absorptionskante bei 1119,0eV liegt ($E_F(\text{L}3)$), ist erneut ein, wie bereits für das ZnO im Abschnitt 4.1.1.3 beschrieben, abweichender Verlauf des Augers zu erkennen. In diesem Fall ist er jedoch ausgeprägter, als bei der resPES-Messung an der $\text{Zn}2p$ -Absorptionskante des ZnO (Abb. 4.6). Um dies zu verdeutlichen, wurde der Ausschnitt um die E_F in Abb. 4.15 vergrößert dargestellt (schwarze Umrandung). Des Weiteren ist in Abbildung 4.14 wieder ein zusätzlicher Auger-Zerfall zu erkennen (schwarze gestrichelte Linie), der um 26eV zu höheren KE verschoben ist. Dieser zusätzliche Auger-Mechanismus wurde in der Literatur nicht beschrieben und findet seine erstmalig Erwähnung in dieser Arbeit.

Die detaillierte Darstellung des resPES-Signals um die $\text{Ga-L}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ -Kante ist in Abb. 4.15 gezeigt. Dafür wird der PE-Bereich von 1112eV bis 1132eV und der Energiebereich des Anfangszustandes von -45eV bis -65eV dargestellt. Der Anfang des $\text{L}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ -Augers, um die E_F (weiße, senkrechte Linie), zeigt das gleiche Verhalten (schwarze, horizontale, gestrichelte Linien), das bereits im Abschnitt 4.1.1.3 für den ZnO-Einkristall beschrieben ist. Wiederum ist ein solches Verhalten nicht erwartet worden.

Die VB-Daten, sowie die aus den resPES-Messungen gewonnenen pIY-Daten, werden im oberen Teil der Abb. 4.16 kombiniert, um so die elektronische Struktur quantitativ zu ermitteln. Die VB, aufgenommen bei 525,0eV und 1120,0eV, stehen für die korrespondierenden Elemente, Sauerstoff (blau) und Gallium (grün). Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY-Daten, aufgenommen an den O1s- (dunkelblau) und $\text{Ga}2p$ -Kanten (dunkelgrün), repräsentiert.

Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum des VB bei -6,9eV, markiert mit einem schwarzen Pfeil, normiert und auf E_F bezogen. Dies ist möglich, indem die BE des entsprechenden Rumpfniveaus subtrahiert wird. Das VBM wurde durch Extrapolation zu -4,9eV bestimmt, wie bereits in Abb. 4.10 (a). Im Gegensatz zur Abb. 4.8 in Abschnitt 4.1.1.3, welche die pDOS von ZnO darstellt, sind die Skalierungsfaktoren für die an der $\text{Ga}2p$ - und der O1s-Kante aufgenommen pIY-Daten unterschiedlich. Der pIY-Verlauf aufgenommen an der O1s-Absorptionskante wurde mit 0,25 multipliziert, wo-

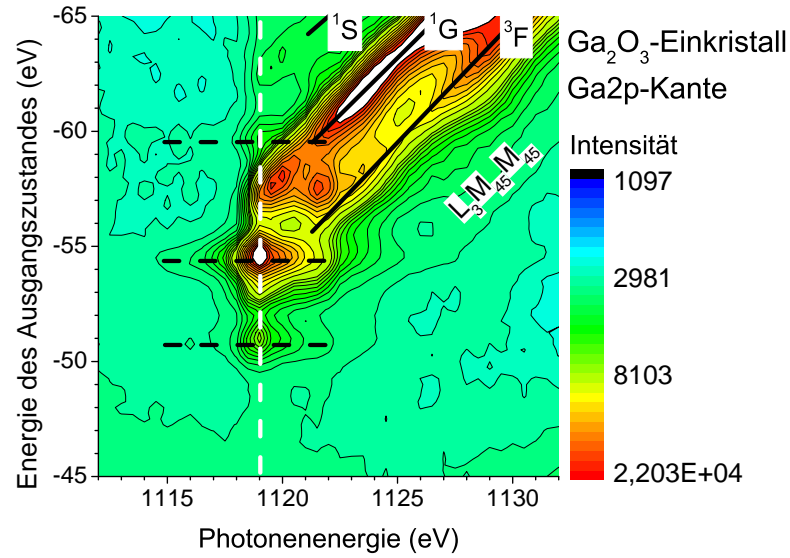


Abb. 4.15: Detaillierte Darstellung des resPES-Signals um die Ga2p-Kante. Um die E_F (weiße, senkrechte Linie gekennzeichnet), ist ein anderes Verhalten (schwarze, horizontale, gestrichelte Linien), als der normale Ga-L₃M_{4,5}M_{4,5}-Augerzerfall erkennbar.

hingegen der pIY der Ga2p-Kante unverändert dargestellt ist.

Im unteren Teil der Abb. 4.16 sind die CIS-Messungen, aufgenommen an der O1s-Kante, gemessen bei -7,0eV (auf dem VB) und bei -13,8eV (beim Einsetzen des Auger-Prozesses, in Abb. 4.13 mit gelber Linie gekennzeichnet) gezeigt. Das Maximum der CT-Zustände ist bei 1,8eV zu erkennen. Der FWHM-Wert dieses CIS-Spektrums kann bei 3,3eV gefunden werden. Diese Energie wird wieder verwendet um lokalisierte Zustände von kovalenten CB-Zuständen zu separieren (CBM). Die polaronischen Zustände (CIS-Messung bei -7,0eV) sind bereits unterhalb des VBM existent und erstrecken sich dann über die gesamte kovalente Bandlücke. Des Weiteren haben sie einen relativen Anteil von 19% an den VB-Zuständen.

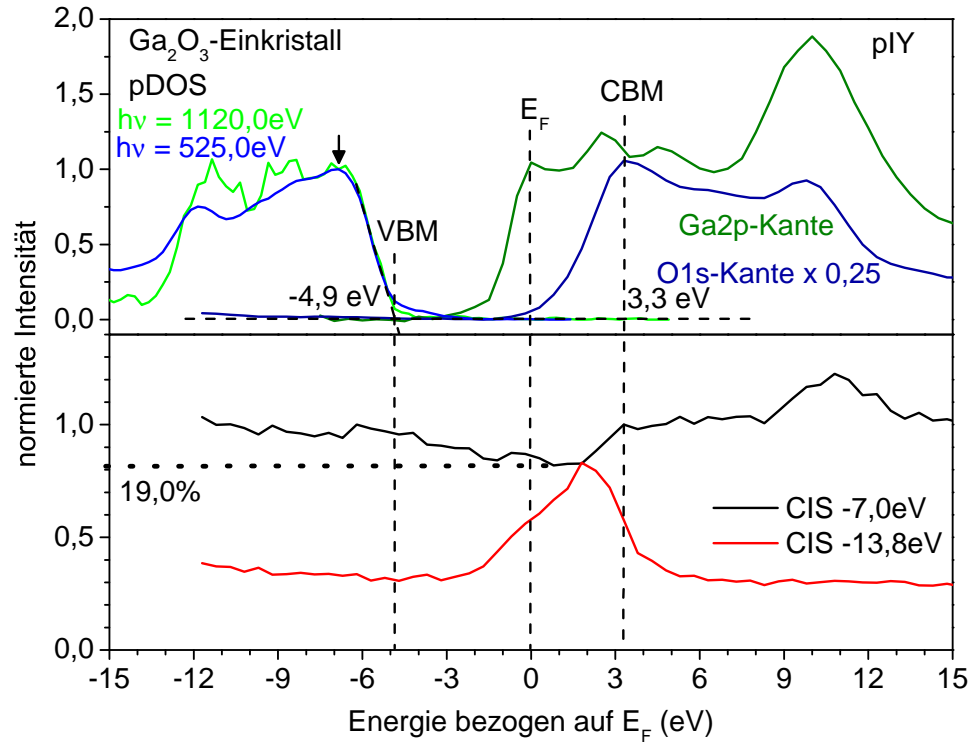


Abb. 4.16: In der oberen Darstellung wird die experimentell bestimmte pDOS aus den resPES-Daten des Ga_2O_3 -Einkristalls gezeigt. Die VB-Spektren aufgenommen bei 525,0 eV und 1120,0 eV stehen für die korrespondierenden Elemente, Sauerstoff (blau) und Gallium (grün). Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY-Spektren, aufgenommen an den O1s- (dunkel blau) und Ga2p-Kanten (dunkel grün), repräsentiert. In der unteren Abbildung sind die CIS-Spektren aufgenommen bei -7,0 eV (auf dem VB) und -13,8 eV (Einsetzen des Auger-Prozesses) gezeigt. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum der VB bei -6,9 eV, markiert mit einem schwarzen Pfeil, normiert und auf E_F bezogen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen das VBM, die E_F und das CBM.

4.1.3 Zinnoxid (SnO_2)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des SnO_2 -Einkristalls gezeigt. Dieser wurde mittels CVT gewachsen. Die Ladungsträgerkonzentration ($n = 1 \times 10^{18}$) wurde in Voruntersuchungen bestimmt [Hae16].

4.1.3.1 PES-Ergebnisse

Dieser Abschnitt behandelt die gemessenen PES-Daten des SnO_2 -Einkristalls. In Abb. 4.17 (a) ist das Übersichtsspektrum, gemessen bei 640eV, dargestellt. Es sind ausschließlich Emissionen zu erkennen, die eindeutig dem SnO_2 zugeordnet werden können. Die $\text{Sn}3d_{3/2}$ - und $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus liegen bei BE von -495eV und -487eV. Das $\text{O}1s$ -Signal ist bei einer BE von -531eV. Zusätzlich ist noch das $\text{Sn}4p$ -Level bei -91eV zu erkennen. Der O-KLL Auger hat eine KE von 511eV und der Sn-MNN Auger tritt bei einer KE von 425eV auf. Das VB, sowie das $\text{Sn}4d$ - und das $\text{O}2s$ -Rumpfniveau, aufgenommen bei einer PE von 640eV, sind in Abb. 4.17 (b) detailliert gezeigt. Die Signale des $\text{O}2s$ - und des $\text{Sn}4d$ -Niveaus liegen jeweils bei -22,2eV und -26,5eV. Das VB zeigt den erwarteten Verlauf für einen SnO_2 -Einkristall [Rödl14, Far14, Köv95].

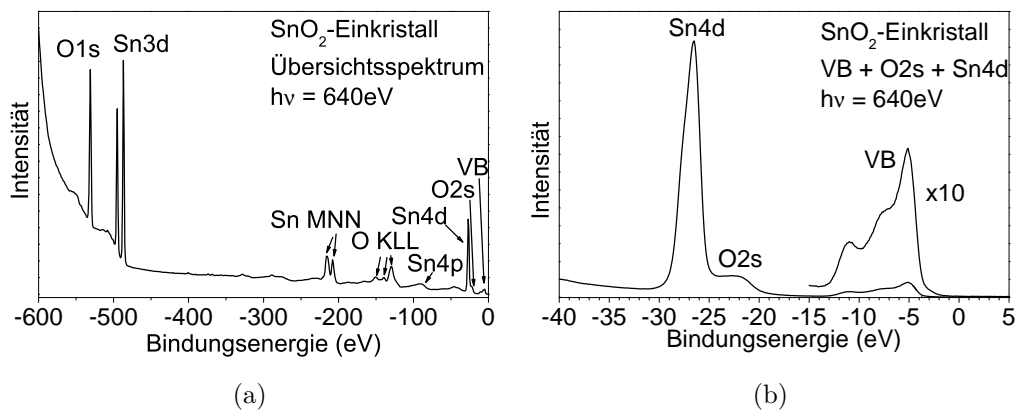


Abb. 4.17: PES-Übersichtsspektrum bei $h\nu = 640\text{eV}$ (a) und VB-Spektrum bei $h\nu = 640\text{eV}$ (b) des SnO_2 -Einkristalls

In Abbildung 4.18 (a) ist das VB im Detail (vgl. Abb. 4.17 (b)), aufgenommen bei 640eV, gezeigt. Das VBM wurde durch Extrapolation mit -3.7eV

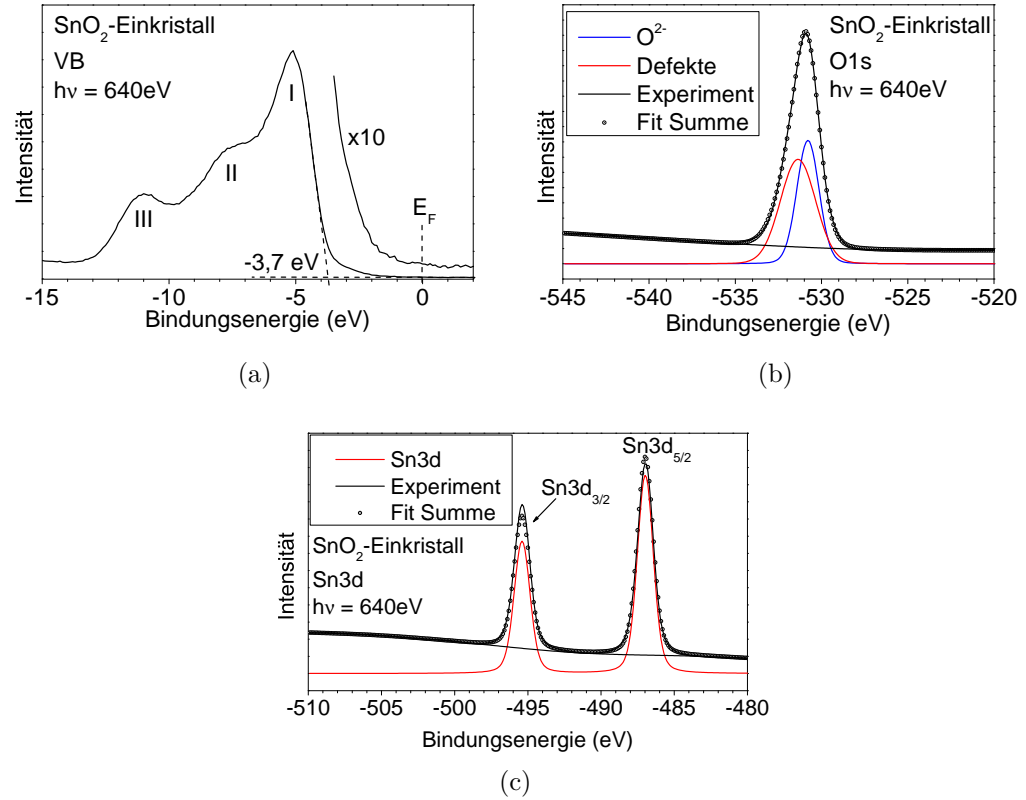


Abb. 4.18: VB (a), O1s- (b) und Sn3d-Rumpfniveau (c) des SnO₂-Einkristalls, gemessen bei $h\nu = 640\text{ eV}$.

bestimmt, was mit früheren Studien übereinstimmt [Far14]. Es sind drei Features erkennbar (I-III). Sie liegen bei BE von -5,1eV (I), -7,5eV (II) und -11,0eV (III). Der erste Peak (I) hat dabei hauptsächlich O2p-Charakter mit Beimischungen von Sn4d-Zuständen [Rödl14, Köv95]. Daran anschließend ergeben hybridisierte O2p-Sn5p-Zustände den Peak II [Rödl14, Köv95]. Gemischte O2p-Sn5s-Zustände bilden den dritten Peak im VB bei -11,0eV [Rödl14, Köv95]. Die Vergrößerung um den Faktor 10 zeigt, dass es Emissionen bis zur E_F gibt, was für Zustände in der Bandlücke spricht.

Das O1s-Rumpfniveau, gemessen bei 640eV, ist in Abb. 4.18 (b) gezeigt. Abermals sind zwei Komponenten zur Peak-Anpassung des Signals notwendig. Die erste Komponente liegt bei -530,8eV und die zweite bei -531,4eV. Die erste Komponente ist hierbei eindeutig dem O⁻² des SnO₂ zugehörig. Die zweite wird Defekten zugeschrieben. Es ist davon auszugehen, dass es

sich um Oberflächendefekte handelt, die bereits für den ZnO-Einkristall gezeigt wurden (vgl. Abb. 4.2 (b)). Das Sn3d-Rumpfniveau, gemessen bei einer PE von 640eV, ist in Abbildung 4.18 (c) gezeigt. Die Sn3d_{5/2}-Komponente liegt bei -487,0eV und die korrespondierende 3d_{3/2}-Komponente bei -495,4eV, was einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 8,4eV entspricht.

In Tab. 4.6 sind die Lagen, sowie die FWHM-Werte der O1s- und Sn3d-Rumpfniveaus für den Zinndioxidkristall zusammengefasst.

Tab. 4.6: Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des SnO₂-Einkristalls.

Rumpfniveau	BE (eV)	FWHM (eV)
O1s	-530,8	1,3
Sn3d _{5/2}	-487,0	1,4

4.1.3.2 XAS-Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die XAS-Daten des SnO₂-Einkristalls gezeigt. Dazu werden sowohl die TEY- und pIY-Messungen dargestellt. Die Messungen an den Sn3d-Absorptionskanten, im PE-Bereich von 482eV bis 505eV, sind in Abbildung 4.19 a) gezeigt. Somit sind sowohl die Absorption an der M₅- als auch an der M₄-Kante beinhaltet. Die erste Absorptionskante ist nach den PES-Messungen bei 487,0eV und mit E_F(M5) gekennzeichnet. Es sind vier Komponenten erkennbar (I₅ - IV₅), welche sich nach der Spin-Bahn-Aufspaltung von 8,4eV wiederholen (I₄ - IV₄). Die erste Komponente (I₅) liegt direkt im Bereich der E_F und ist ausschließlich im pIY-Spektrum erkennbar. Darauf folgen Peaks bei 491,2eV (II₅), 493,3eV (III₅) und 495,5eV (IV₅), wobei dieses letzte Feature mit Peak I₄ überlagert ist. Dieser Peak IV₄ (503,8eV) ist durch eine deutliche Absorption an der M₄-Kante zu erkennen.

Die Differenz zwischen der pIY- und der TEY-Messungen bei höheren PE ergibt sich durch den unterschiedlichen Untergrund. Die Normierung wurde auf den Peak III₅, der mit einem schwarzen Pfeil markiert ist, vorgenommen. In Abb. 4.19 b) sind die XAS-Daten an der O1s-Absorptionskante dargestellt. Diese Daten wurden auf Peak IV normiert. Der erste Peak liegt bei PE = 533,8eV (I). Diesem folgen zwei schwache Features bei 536,4eV

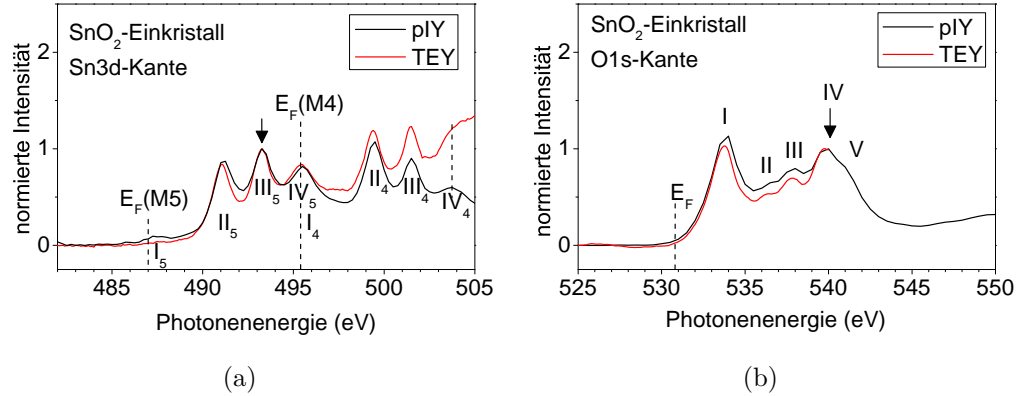


Abb. 4.19: XAS-Messungen am SnO₂-Einkristall an den Sn3d- (a) und O1s-Absorptionskanten (b).

(II) und bei 537,8eV (III). Danach ist eine Peak bei 539,8eV (IV), den eine Schulter bei 541eV (V) komplettiert, zu erkennen. In der elektronischen Struktur entsprechen die niedrigsten unbesetzten Zustände den gemischten Zuständen von O2p mit Sn5s [Rödl14]. Darauf folgen hybridisierte O2p-Sn5p-Zustände [Rödl14]. Komplettiert werden diese dann durch eine Vermischung von O2p-Zuständen mit solchen, die Sn5p- und Sn4d-Charakter besitzen [Rödl14].

4.1.3.3 resPES-Ergebnisse

Der Inhalt dieses Abschnitts sind die aufgenommenen resPES-Daten, dargestellt als Kontourplots. Begonnen wird mit der Darstellung der O1s-Kante (Abb. 4.20). Diese wurden aufgenommen um die Sauerstoff-pDOS im CB zu charakterisieren. Die kompletten Daten wurden mit PE zwischen 525eV und 555eV aufgenommen. Der Farbcode der einzelnen VB-Spektren ist logarithmisch dargestellt. Die E_F, bei einer PE von 530,8eV, ist in dieser Abbildung als vertikale weiße, gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die VB-Zustände liegen in dieser Darstellung bei Energien des Ausgangszustandes von etwa -6eV und stellen sich als horizontale Linien dar, genau wie die Sn4d- und O2s-Zustände bei -26,5eV bzw. -22,3eV. Der Sauerstoff KLL Auger-Zerfall verläuft unter einem Winkel von 45°. Dabei sind alle erkennbaren O-KLL

Zerfälle, mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Der KL_1L_1 Auger mit einem einzigen möglichen Endzustand (1S) hat eine KE von 475,7eV. Der $KL_1L_{2,3}$ ist mit zwei Endzuständen erkennbar, die dem 1P , bei 490,1eV, und dem 3P -Zustand (KE = 497,3eV) zugeschrieben werden. Der KLL Auger mit der höchsten KE ist der $KL_{2,3}L_{2,3}$ Zerfall. Dieser zeigt die 1D -Komponente (KE = 510,8eV).

Zusätzlich gibt es in Abb.4.20 Abweichungen von den erwähnten Auger-Zerfällen. Um die Resonanz (PE von 531eV bis 535eV) befinden sich Signale mit höherer KE, als der 1D -Zustand des $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Augers. Diese Beiträge (gelbe Linie) verlaufen unter einem Winkel von $79,25^\circ$, was auf das Vorhandensein von multiplen Augerzerfällen hindeutet [Rich12] und für lokalisierte Zustände spricht.

Im Folgenden werden die resPES-Messungen an der Sn3d-Kante gezeigt. In Abbildung 4.21 sind sowohl die Sn3d $_{5/2}$ - als auch die Sn3dp $_{3/2}$ -Kanten dargestellt. Dafür wurden für die PE der Bereich zwischen 482eV und 505eV und für die Energie des Ausgangszustandes der Bereich von -54eV bis -73eV aufgenommen. Es wurde wieder eine logarithmische Intensitätsdarstellung für die einzelnen Spektren gewählt. Gezeigt sind der Sn-M $_5N_{4,5}N_{4,5}$ und der Sn-M $_4N_{4,5}N_{4,5}$ Auger-Zerfall. Da die Beschreibung beider Absorptionskanten identisch verläuft wird nur auf die Sn3d $_{5/2}$ -Kante eingegangen. Der Sn-M $_5N_{4,5}N_{4,5}$ Auger-Zerfall zeigt die erwartete MNN Struktur, mit den 1S - (KE = 419,7eV), 1G - (KE = 424,5eV) und 3F -Zuständen (KE = 426,2eV). Die 1D - und 3P -Endzustände sind ebenfalls vorhanden, jedoch durch ihre geringe Übergangswahrscheinlichkeit nicht so markant wie die vorher beschriebenen Endzustände. Erst ab einer PE von 490eV sind die Auger-Zerfallskanäle eindeutig zu identifizieren.

Im Bereich der E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche bei 487,0eV liegt, ist ein abweichender Verlauf des Augers zu erkennen (roter Pfeil). Die Intensität um die E_F ist jedoch im Gegensatz zu den resPES-Daten des ZnO- und Ga $_2O_3$ -Einkristalls nur sehr schwach. Dies ist ebenfalls nicht aus der Literatur bekannt und wird im Rahmen dieser Arbeit das erste Mal erwähnt.

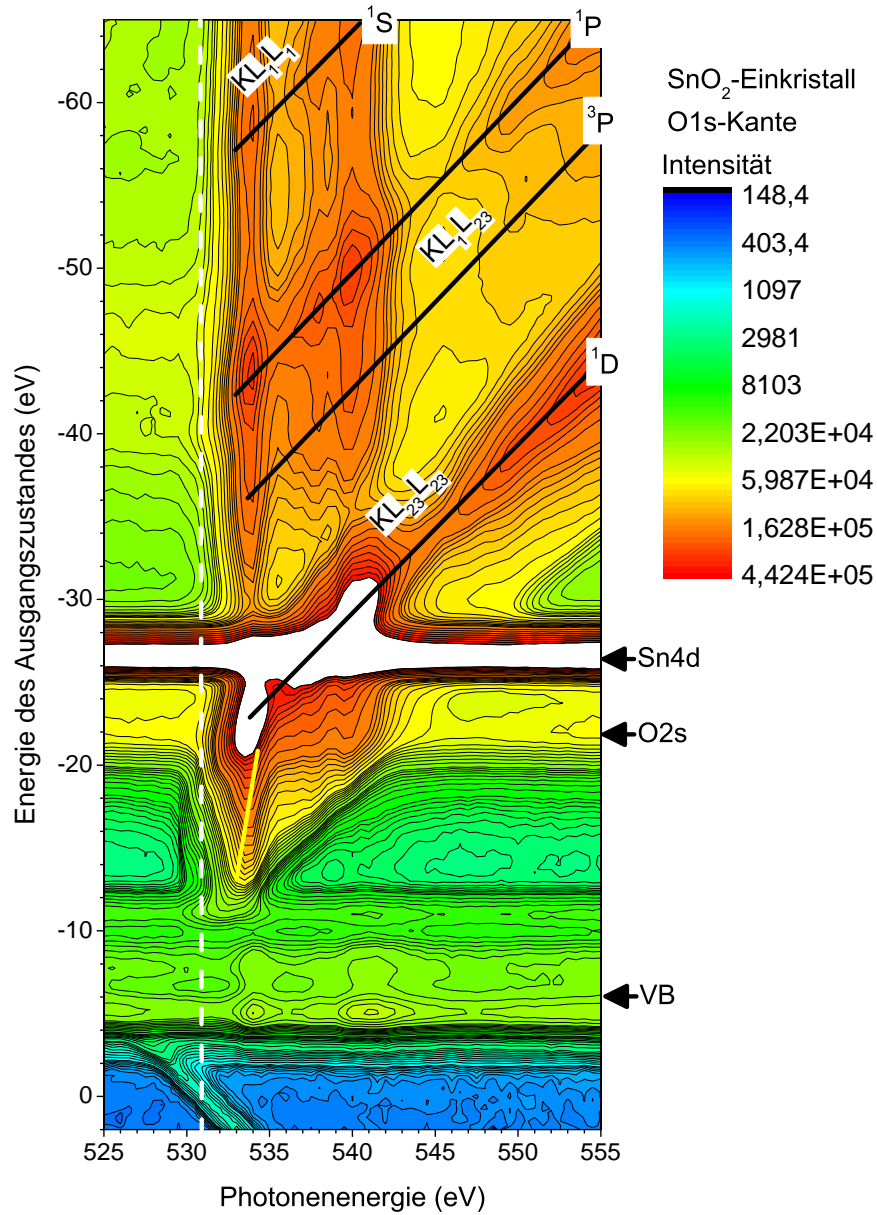


Abb. 4.20: resPES Daten des SnO₂ Einkristalls aufgenommen an der O1s-Absorptionskante. Es sind 4 Endzustände des O-KLL Augers (KL₁L₁-Auger: ¹S, KL₁L_{2,3}: ¹P und ³P, KL_{2,3}L_{2,3}: ¹D, schwarze Linien) zu erkennen. Zusätzlich sind Beiträge mit höheren KE zu erkennen (gelbe Linie). Diese zeigen einen anderen Verlauf, als die vorher beschriebenen Augerzerfälle.

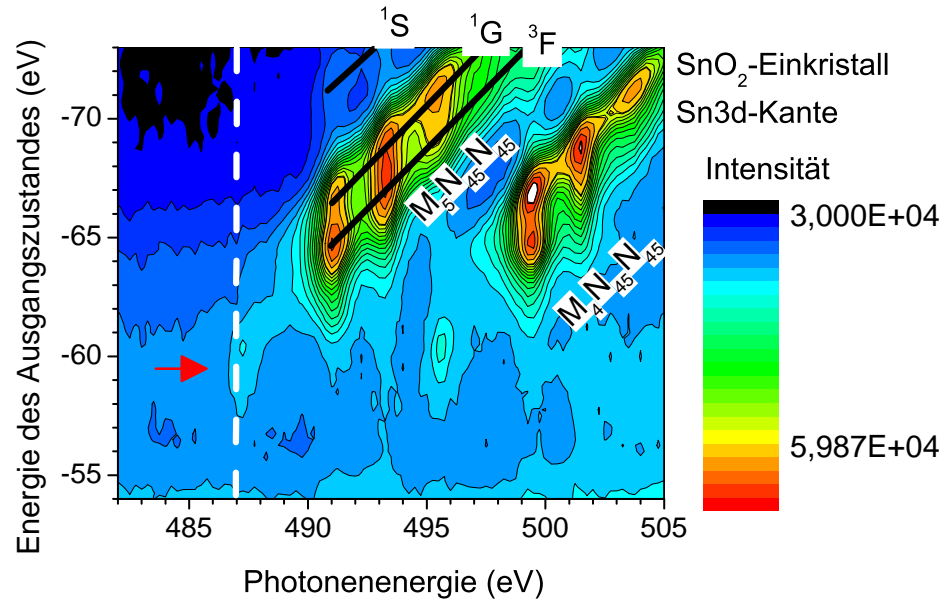


Abb. 4.21: Darstellung des resPES-Signals um die Sn3d-Kante. Um die E_F (weiße, senkrechte Linie), zeigt dieser ein anderes Verhalten (roter Pfeil), als der normale Sn-MNN-Augerzerfall, welcher erst ab 490eV eindeutig zu identifizieren ist.

Die VB-Daten, sowie die aus den resPES-Messungen gewonnenen pIY-Daten werden im oberen Teil in Abb. 4.22 kombiniert, um so die elektronische Struktur quantitativ zu ermitteln. Die VB, aufgenommen bei 526,0eV und 480,0eV, stehen für die korrespondierenden Elemente Sauerstoff und Zinn. Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY-Daten, aufgenommen an den O1s- und Sn3d-Kanten, repräsentiert. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum des VB bei -5eV normiert und auf E_F bezogen. Es ist offensichtlich, dass im VB keine signifikanten Unterschiede für die verschiedenen Anregungsenergien vorhanden sind. Das Maximum des VB konnte durch Extrapolation, wie in Abbildung 4.18 (a), mit -3,7eV bestimmt werden. Es ist ersichtlich, dass sich diesmal, im Gegensatz zu den pDOS-Daten des ZnO in Abb. 4.8 und des Ga₂O₃ in Abbildung 4.16, die Skalierungsfaktoren, die für die O1s- und Sn3d-Kante verwendet wurden, sehr stark unterscheiden. Die pIY-Daten, die an der O1s-Absorptionskante aufgenommen wurden, wurden nach der Normierung noch mit einem Skalierungsfaktor von 0,25 multipliziert.

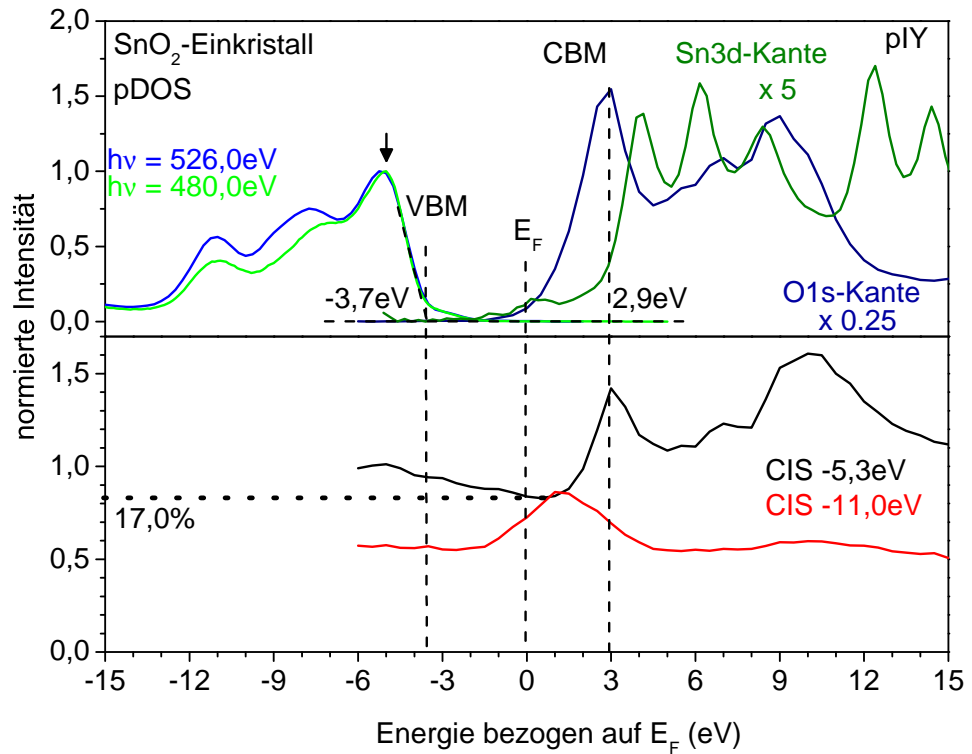


Abb. 4.22: Oben ist die experimentell bestimmte pDOS aus den resPES-Daten des SnO_2 gezeigt. Die VB aufgenommen bei 526,0 eV und 480,0 eV stehen für die korrespondierenden Elemente Sauerstoff (blau) und Zinn (grün). Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY, aufgenommen an den O1s- (dunkel blau) und Sn3d-Kanten (dunkel grün), repräsentiert. Unten sind die CIS-Spektren aufgenommen bei -5,3 eV (auf dem VB) und -11,0 eV (Einsetzen des Augerprozesses) dargestellt. Diese repräsentieren jeweils polaronische und CT-Zustände. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum der VB bei -5,0 eV normiert (schwarzer Pfeil) und auf E_F bezogen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen das VBM, die E_F und das CBM.

Im Gegensatz dazu wurden die pIY-Daten an der Sn3d-Kante mit dem Skalierungsfaktor multipliziert, um eine vergleichbare Darstellung zu ermöglichen.

Die untere Darstellung der Abb. 4.22 zeigt die polaronischen Zustände (CIS-Messungen bei -5,3 eV) und die CT-Zustände (CIS-Spektrum aufgenommen bei 11,0 eV). Das Maximum der CT-Zustände befindet sich bei 1,0 eV und der FWHM-Wert dieses CIS-Spektrums kann bei 2,9 eV gefunden werden.

Diese Energie ist mit CBM gekennzeichnet. Die polaronischen Zustände (CIS-Messung bei -5,3eV) haben einen relativen Anteil an VB-Zuständen von 19% und erstrecken sich erneut über die gesamte kovalente Bandlücke.

4.1.4 Indiumoxid (In_2O_3)

Im Folgenden werden die Ergebnisse des, mit der neuartigen *Levitation-Assisted Self-Seeded*-Kristallwachstumsmethode gezüchteten, In_2O_3 -Einkristalls gezeigt. Bei Voruntersuchungen, durchgeführt am IKZ, wurden die Ladungsträgerkonzentration ($n = 3,0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), der spezifische Widerstand ($\rho = 0,023 \Omega \text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 145 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) bestimmt [Gal13].

4.1.4.1 PES-Ergebnisse

Der Inhalt dieses Abschnittes sind die PES-Daten des In_2O_3 -Einkristalls. In Abbildung 4.23 werden das aufgenommene Übersichtsspektrum (a) und das VB-Spektrum, inklusive O2s- und In4d-Rumpfniveaus (b) gezeigt. Für beide Spektren wurde eine Anregungsenergie von 640eV verwendet. Alle detektierten Peaks können eindeutig dem In_2O_3 -Einkristall zugeordnet werden. Das O1s-Niveau liegt bei -530eV und das In3d-Signal ist bei -445eV. Im Bereich von BE unter 100eV sind dann noch das In4p- (-79eV), das O2s- bei -23eV und das In4d-Level bei -18eV gezeigt. Die zugehörigen Augerlinien sind bei KE von 511eV (O-KLL) und 399eV (In-MNN) gelegen. In Abbildung 4.23 (b) sind das O2s- (-22,3eV) und das In3d-Niveau (-18,1eV) in besserer Auflösung gezeigt. Wiederum ist das VB, mit seiner für In_2O_3 typischen Struktur [Mich13, Stä14], in einer 10 fachen Vergrößerung gezeigt. Das detaillierte VB, inklusive einer Vergrößerung von 10, ist in Abb. 4.24 (a) gezeigt. Es sind vier Peaks erkennbar (I-IV). Sie liegen bei BE von -3,9eV (I), -5,3eV (II), -6,8eV (III) und -8,4eV (IV). Diese spiegeln die verschiedenen hybridisierten Zustände von O2p mit In4d, In5s und In5p wider [Mich12]. Des Weiteren kann das VBM mit -2,8eV extrapoliert werden. Dieser Wert wurde bereits in früheren Studien verifiziert [Mich12, Stä14]. Die Vergrößerung um den Faktor 10 zeigt, dass es Emissionen und damit Zustände bis zur E_F gibt.

Die Abbildungen 4.24 (b) und (c) zeigen das O1s-, bzw. das In3d-Rumpfniveau. Beide wurden mit einer PE von 640eV gemessen. Das O1s-Signal stellt sich zweikomponentig dar. Die erste Komponente liegt bei -530,0eV

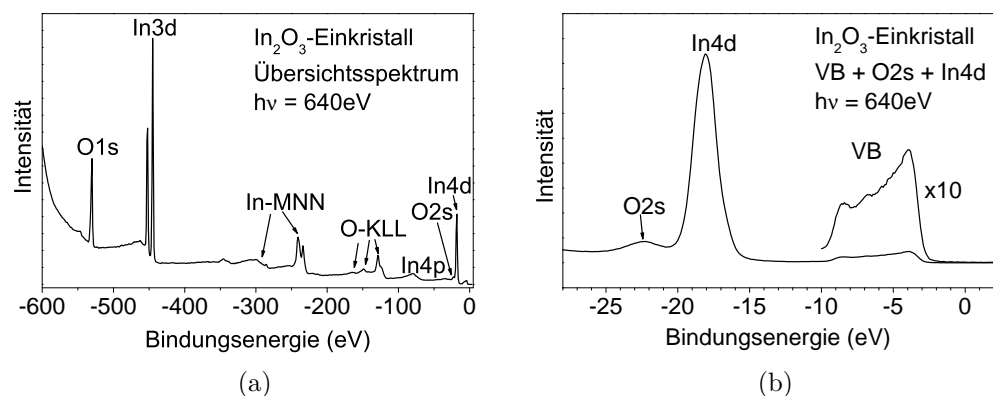


Abb. 4.23: PES-Übersichtsspektrum bei $h\nu = 640\text{ eV}$ (a) und VB-Spektrum bei $h\nu = 640\text{ eV}$ (b) des In_2O_3 -Einkristalls

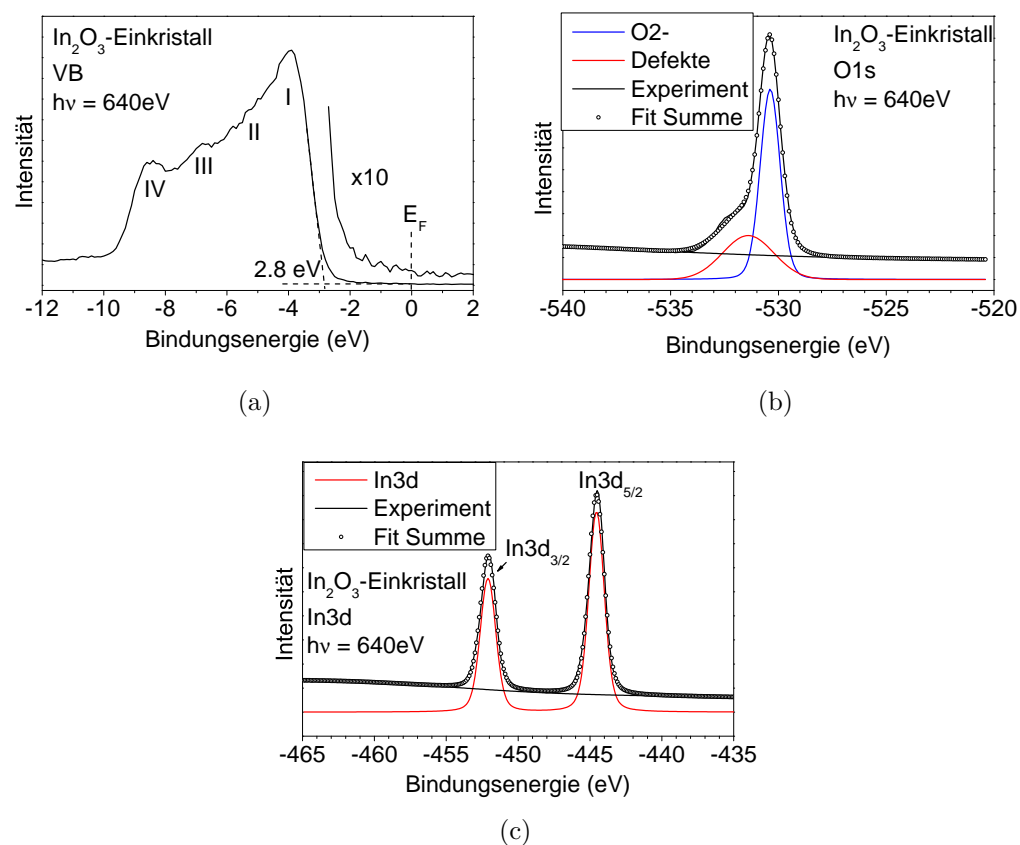


Abb. 4.24: O1s (a) und In3d (b) Rumpfniveau von In_2O_3 gemessen bei $h\nu = 640\text{ eV}$.

und repräsentiert den Sauerstoff des In_2O_3 . Die zweite Komponente liegt bei -531,4eV und stellt Defekte dar [Mich13, Stä14, Hae14]. Die In3d-Rumpfniveaus befinden sich bei einer BE von -444,6eV ($\text{In3d}_{5/2}$) bzw. -452,1eV ($\text{In3d}_{3/2}$), was einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 7,5eV entspricht.

Die BE und FWHM-Werte, sowohl des O1s- als auch des $\text{In3d}_{5/2}$ -Rumpfniveaus des In_2O_3 -Einkristalls, sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Tab. 4.7: Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des In_2O_3 -Einkristalls.

Rumpfniveau	BE (eV)	FWHM (eV)
O1s	-530,0	1,4
$\text{In3d}_{5/2}$	-444,6	1,4

4.1.4.2 XAS-Ergebnisse

Im Folgenden wird auf die TEY- und pIY-Messungen an der O1s- und an der In3d-Absorptionskante eingegangen. Die Messungen an den In3d-Kanten im PE-Bereich von 443eV bis 465eV sind in Abbildung 4.25 a) gezeigt.

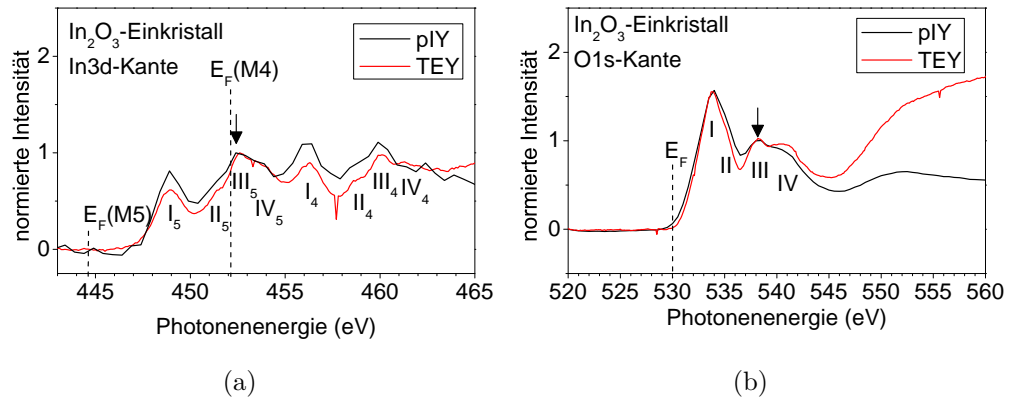


Abb. 4.25: XAS-Messungen für den In_2O_3 -Einkristall an der In3d- (linke Abbildung) und O1s-Absorptionskante (rechte Abbildung).

Somit sind sowohl die Absorption an der M5- als auch an der M4-Kante beinhaltet. Die erste ist nach den PES-Messungen bei 444,6eV und mit $E_F(\text{M5})$ gekennzeichnet. Es sind vier Komponenten erkennbar ($\text{I}_5 - \text{IV}_5$),

welche sich nach der Spin-Bahn-Aufspaltung von 7,5eV wiederholen ($I_4 - IV_4$). Die erste Komponente (I_5) liegt bei 448,9eV. Darauf folgen drei weitere Peaks bei 451,3eV (II_5), 452,6eV (III_5) und bei 453,9eV (IV_5). In Abb. 4.4 b) ist die O1s-Absorptionskante dargestellt. Die Hauptabsorption zeigt sich bei 533,8eV (I), die von einer Schulter bei 535,2eV (II) begleitet wird. Darauf folgen zwei Peaks bei 538,2eV (III) und 541,0eV (IV).

Wiederum sind die Unterschiede zwischen den TEY- und pIY-Messungen, bei höheren PE, einzig den unterschiedlichen Untergründen geschuldet.

4.1.4.3 resPES-Ergebnisse

Der Inhalt dieses Unterkapitels sind die resPES-Messungen an der In3d- bzw. der O1s-Absorptionskante des In_2O_3 -Einkristalls.

In Abbildung 4.26 ist ein Kontourplot von VB-Spektren, die um die O1s-Absorptionskante aufgenommen wurden, mit logarithmischer Intensitätsdarstellung gezeigt. Dafür wurde die PE von 520eV bis 560eV variiert. Die E_F bei 530,0eV ist als vertikale weiße, gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die VB-Zustände haben einen horizontalen Verlauf und liegen um Energien des Ausgangszustandes von -6eV. Ebenfalls horizontal verlaufen das In4d- bei -18,1eV und das O2s-Niveau (-22,3eV). Der Sauerstoff KLL Auger-Zerfall verläuft, wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, unter 45°. Dabei sind alle O-KLL Zerfälle mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Der $KL_1L_1^{-1}S$ -Endzustand hat eine KE von 477,2eV. Der $KL_1L_{2,3}$ ist mit zwei Endzuständen erkennbar, die dem 1P bei KE = 492,1eV und dem 3P -Zustand (KE = 498,1eV) zugeschrieben werden. Der KLL-Auger mit der höchsten KE ist der $KL_{2,3}L_{2,3}$ Zerfall. Dieser zeigt, wie beim Ga_2O_3 (Kap. 4.1.2.3) und SnO_2 (4.1.3.3), ausschließlich die 1D -Komponente (KE = 512,1eV). Erneut gibt es auch hier (Abb.4.26) um die Resonanz (PE von 531eV bis 538eV) Beiträge mit höherer KE als der 1D -Zustand des $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Augers. Diese (gekennzeichnet mit einer gelben Linie) verlaufen unter einem Winkel von 79,25°, was auf das Vorhandensein von multiplen Augerzerfällen hindeutet [Rich12] und für lokalisierte Zustände spricht.

Die Daten, die um die In3d-Absorptionskante aufgenommen wurden, wer-

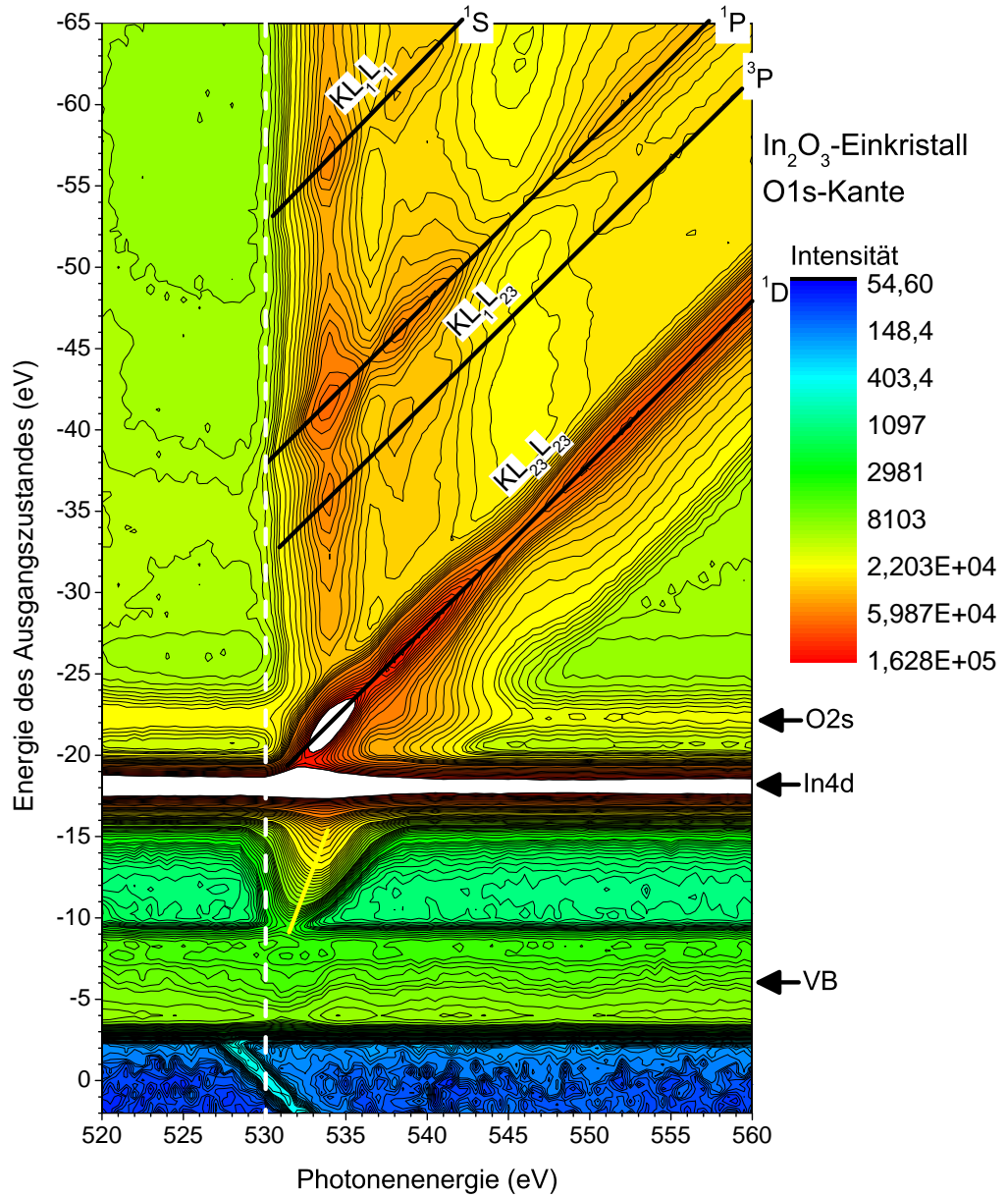


Abb. 4.26: resPES Daten des In_2O_3 -Einkristalls aufgenommen an der O1s-Absorptionskante. Es sind vier Endzustände des O-KLL Augers (KL_1L_1 -Auger: ^1S , $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$: ^1P und ^3P , $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$: ^1D) zu erkennen. Diese verlaufen unter einem Winkel von 45° und kennzeichnen einen Prozess mit konstanter kinetischer Energie. Zusätzlich sind Beiträge mit höheren KE zu erkennen. Diese zeigen einen anderen Verlauf, als die vorher beschriebenen Auger-Zerfälle. Sie stellen sich unter einem Winkel von $79,25^\circ$ dar.

den im Folgenden gezeigt. In Abbildung 4.27 sind die resPES-Daten an den $\text{In}3d_{5/2}$ - und $\text{In}3d_{3/2}$ -Kanten dargestellt. Dafür wurden die PE im Bereich zwischen 440eV und 470eV und die Energie des Ausgangszustandes im Bereich von -20eV bis -70eV aufgenommen. Die Intensität wurde wieder logarithmisch für die einzelnen VB-Spektren dargestellt. Gezeigt sind der $\text{In-M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ und der $\text{In-M}_4\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ Auger-Zerfall. Da die Beschreibung beider Absorptionskanten identisch verläuft wird nur auf die $\text{In}3d_{5/2}$ -Kante eingegangen. Der $\text{In-M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ Auger-Zerfall zeigt die erwartete MNN Struktur, mit den ^1S - (KE = 395,3eV), ^1G - (KE = 399,3eV) und ^3F -Zuständen (KE = 401,3eV). Die ^1D - und ^3P -Endzustände sind ebenfalls vorhanden, jedoch durch ihre geringe Übergangswahrscheinlichkeit nicht so markant, wie die vorher beschriebenen Endzustände. Diese Auger-Zerfälle sind jedoch erst ab einer PE von 448eV eindeutig zu identifizieren.

Im Bereich der E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche bei 444,6eV liegt, ist, im Gegensatz zu den resPES-Messungen am ZnO -, Ga_2O_3 - und SnO_2 -Einkristall, keine detektierbare Intensität der Augerzerfälle erkennbar. Dieses Verhalten ist jedoch am ehesten mit dem der Messung an der $\text{Sn}3d$ -Kante des SnO_2 zu vergleichen.

Auch in der vergrößerten Darstellung (Abb. 4.28) können keine Anteile des $\text{In-M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ -Auger-Zerfalls im Bereich der E_F gefunden werden.

Die VB-Daten, sowie die aus den resPES-Messungen gewonnenen pIY-Daten, werden in Abb. 4.29 (oben) dargestellt. Um die elektronische Struktur quantitativ zu ermitteln, wurden die besetzten Zustände des Sauerstoffs (VB bei 526,0eV) und des Indiums (VB bei 441,0eV) mit den korrespondierenden pIY-Daten, aufgenommen an den O1s und $\text{In}3d$ -Kanten, kombiniert. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum der VB bei -4,2eV (schwarzer Pfeil) normiert und auf E_F bezogen. Es ist offensichtlich, dass im VB keine signifikanten Unterschiede für die verschiedenen Anregungsenergien vorhanden sind. Das VBM konnte durch Extrapolation mit -2,8eV bestimmt werden, was mit Abbildung 4.24 (a) übereinstimmt.

Es ist ersichtlich, dass sich hier im Gegensatz zu den pDOS-Daten des ZnO (Abb. 4.8) und des Ga_2O_3 (Abb. 4.16) die Skalierungsfaktoren, die für die

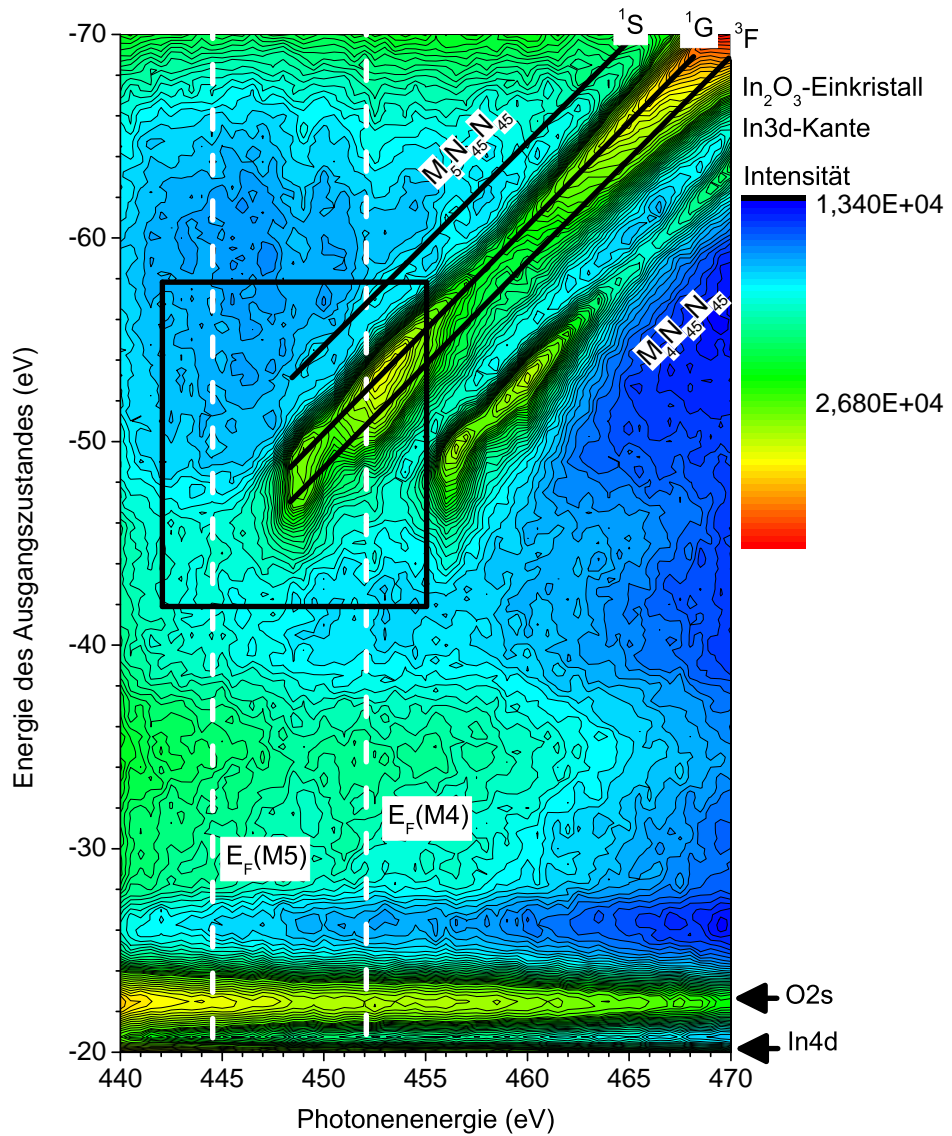


Abb. 4.27: resPES-Daten des In_2O_3 -Einkristalls an der In3d-Kante. Es sind der $\text{In-M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ und der $\text{In-M}_4\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ Auger-Zerfall gezeigt. Der $\text{In-M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ -Auger-Zerfall zeigt die erwartete MNN Struktur, mit den ^1S -, ^1G - und ^3F -Zuständen. Die Auger-Zerfälle sind erst ab einer PE von 448eV eindeutig zu identifizieren. Um die E_F (vertikale, weiße, gestrichelte Linie), welche bei 444,6eV liegt, ist keine erkennbare Intensität des Augers detektierbar.

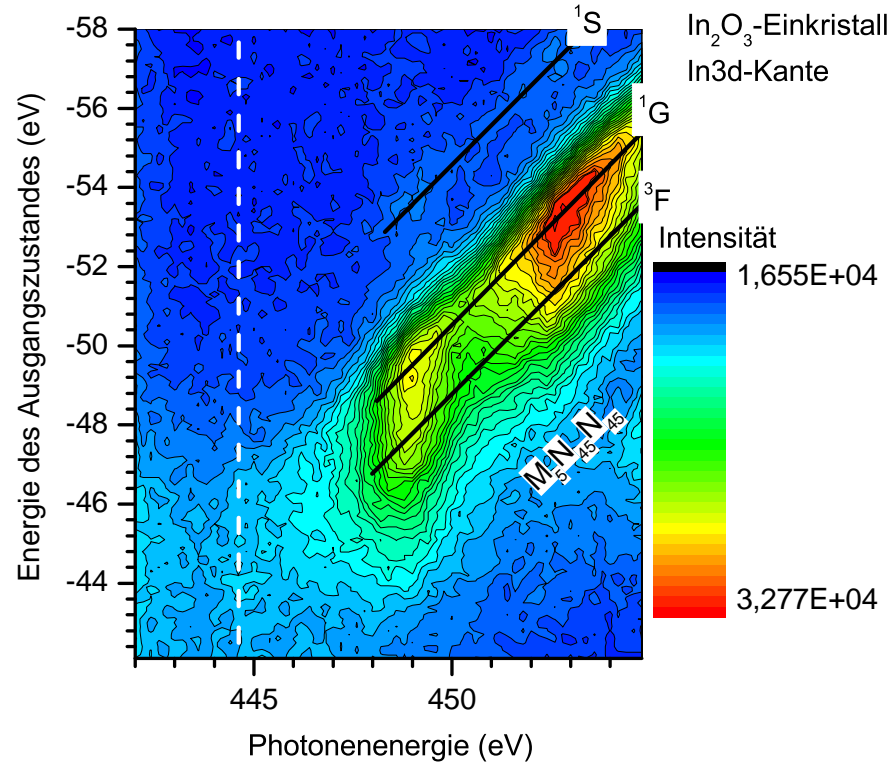


Abb. 4.28: Detaillierte Darstellung der resPES-Daten des In_2O_3 -Einkristalls um die In3d-Absorptionskante. Gezeigt ist der In- $\text{M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ -Augerzerfall. Um die E_F (weiße, senkrechte Linie) ist keine messbare Intensität des Auger-Zerfalls zu erkennen.

O1s- und In3d-Kante verwendet wurden sehr stark unterscheiden, jedoch vergleichbar mit den Daten des SnO_2 (Abb. 4.22) sind. Die Daten, die an der O1s-Absorptionskante aufgenommen wurden, wurden nach der Normierung noch mit einem Skalierungsfaktor von 0,25 multipliziert. Im Gegensatz dazu wurde der pIY der In3d-Kante mit dem Skalierungsfaktor 10 multipliziert, um eine vergleichbare Darstellung zu ermöglichen. Der untere Teil der Abb. 4.29 zeigt die polaronischen Zustände, welche von der CIS-Messung bei -4,3eV repräsentiert werden und die CT-Zustände (CIS-Spektrum aufgenommen bei -10,0eV). Das Maximum der CT-Zustände befindet sich bei 1,3eV. Die zugehörige FWHM kann bei 2,4eV gefunden werden. Diese Energie separiert die lokalisierten Zustände von den kovalenten CB-Zuständen

und ist mit CBM gekennzeichnet. Die polaronische Zuständen beginnen, wie bereits für das ZnO (4.1.1.3) und Ga₂O₃ (4.1.2.3) beschrieben unterhalb des VBM und erstrecken sich dann bis zum CBM. Diese haben einen relativen VB-Anteil von 13%.

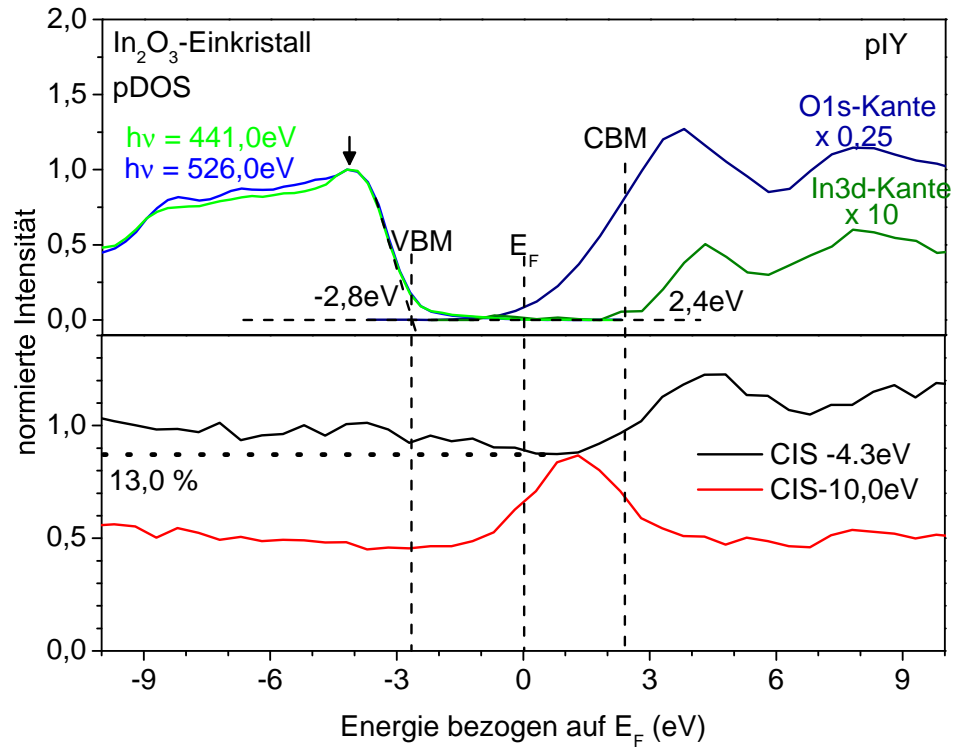


Abb. 4.29: Die experimentelle pDOS von VB (Sauerstoff grün, Indium blau) und CB (Sauerstoff dunkelgrün, Indium dunkelblau), die aus den resPES-Messungen gewonnen wurden (oben). Der Untere Teil zeigt die CIS-Spektren aufgenommen bei -4,3eV (auf dem VB) und -10,0eV (Einsetzen des Augerprozesses). Die Energie ist auf E_F bezogen und die Intensitäten auf auf das Intensitätsmaximum der VB bei -4,2eV normiert. Die gestrichelten Linien kennzeichnen das VBM, die E_F und das CBM.

4.2 Dünne Schichten

4.2.1 Gallium-Indium-Zink-Oxid (GIZO)

Der folgende Passus beinhaltet die Ergebnisse des ternären GIZO-Dünnschichtsystems. Das Mischungsverhältnis wurde auf 1:4:1 (Ga:In:Zn) durch die Gruppe um Prof. Fortunato optimiert. Die GIZO-Dünnschichtprobe wurde mittels rf-Magnetronspütern bei Raumtemperatur gewachsen. Die Schichtdicke beträgt ca. 5nm.

4.2.1.1 PES-Ergebnisse

Die PES-Messungen des GIZO-Dünnschichtfilms sind der Inhalt des folgenden Kapitels. In Abbildung 4.30 (a) ist das Übersichtsspektrum gemessen, bei einer Anregungsenergie von 1300eV, für die GIZO-Dünnschichtprobe dargestellt. Die charakteristischen Peaks, die für GIZO erwartet werden, wurden alle identifiziert. Die Ga2p- und Zn2p-Rumpfniveaus liegen bei einer BE von -1118,6eV bzw. -1022,8eV. Bei geringeren BE sind die In3p- bei -667eV, O1s- bei -530,4eV und die stärkste Emission, das In3d-Rumpfniveau, bei -445,2eV zu finden. Ebenfalls ist das C1s-Niveau, welches ausschließlich von der Oberfläche stammen kann, bei -286eV identifizierbar. Zwischen -200eV und dem VBM können diverse Peaks detektiert werden. Diese können dem Gallium in Form des Ga3s- bei -163eV und des Ga3p-Levels bei -106eV zugeschrieben werden. Des Weiteren konnten die korrespondierenden 3s- und 3p-Niveaus des Zinks und die 4s- und 4p-Rumpfniveaus des Indiums bei BE von -141eV, -90eV, -124eV und -79eV gefunden werden.

Das VB ergibt sich aufgrund der energetischen Nähe der In4d-, Ga3d- und Zn3d-Niveaus sowie des VB selbst nur als ein Peak. Darüber hinaus können ebenfalls der In-MNN, der O-KLL, der Zn-LMM und der Ga-LMM Auger-Zerfall beobachtet werden. Diese liegen jeweils bei KE von 399,3eV, 512,0eV, 988,8eV und 1063,5eV. Das VB, sowie die Zn3d- (-10,5eV), In4d- (-18,2eV), Ga3d- (-20,0eV) und O2s-Niveaus (-22,7eV) sind in Abbildung 4.30 (b) gezeigt. Dieses Spektrum wurde bei einer Anregungsenergie von 525eV auf-

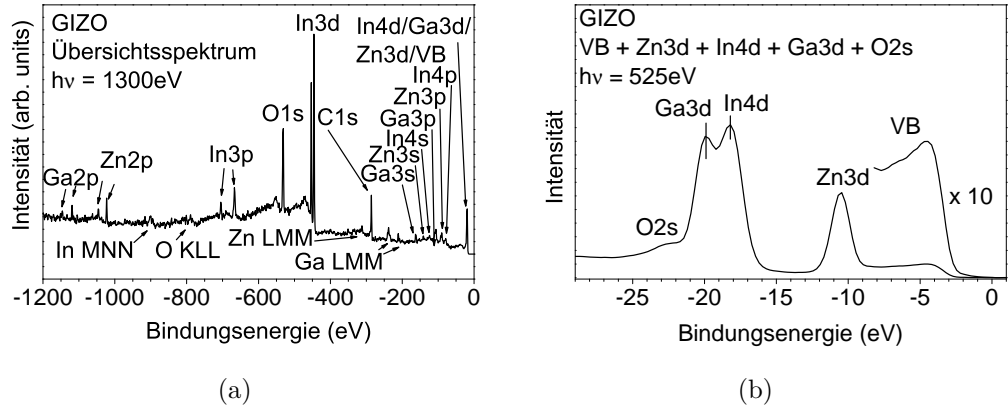


Abb. 4.30: Übersichtsspektrum bei $h\nu = 1300\text{ eV}$ (a) und VB-Spektrum bei $h\nu = 525\text{ eV}$ (b) des GIZO.

genommen. In Abbildung 4.31 (a) ist das VB detaillierter inklusive einer Vergrößerung von 10 gezeigt. Das Intensitätsmaximum liegt bei $-4,5\text{ eV}$ (I). Darauf folgt eine schwache Struktur bei $-6,7\text{ eV}$ (II). Das VBM liegt bei $-2,7\text{ eV}$ und kann durch Extrapolation bestimmt werden.

Das O1s-Rumpfniveau, gemessen bei 640 eV , ist in Abb. 4.31(b) zu sehen. Das Maximum befindet sich bei einer BE von $-530,3\text{ eV}$. Die Schulter bei höheren BE ist ein Hinweis darauf, dass es mehrere Komponenten gibt. Für die Peak-Anpassung des O1s-Spektrums wurden vier Komponenten verwendet. Der erste Peak liegt bei $-530,3\text{ eV}$ (magenta) und wird der In-O Bindung zugeschrieben. Der zweite (blau, $-530,8\text{ eV}$) wird der Zn-O und der dritte (grün, $-531,8\text{ eV}$) der Ga-O Bindung zugeordnet. Der verbleibende Anteil ist bedingt durch O-H Gruppen an der Oberfläche und das SiO_2 -Substrat (rot, $-532,0\text{ eV}$). Die jeweiligen BE, sowie die relativen Anteile der unterschiedlichen zugeordneten Peaks des O1s-Niveaus sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die relativen Anteile spiegeln die erwartete atomare Zusammensetzung ($\text{Ga:In:Zn} = 1:4:1$) des GIZO-Dünnschichtfilms wider.

Die weiteren Rumpfniveaus sind in der Abbildung 4.31 (c), (d) und (e) gezeigt. Das Ga2p-Niveau, welches bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 1300\text{ eV}$ gemessen wurde und in Abb. 4.31 (c) dargestellt ist, zeigt eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $27,1\text{ eV}$. Die $\text{Ga}2p_{3/2}$ -Komponente liegt dabei bei $-1118,3\text{ eV}$ und die $\text{Ga}2p_{1/2}$ -Komponente bei $-1145,4\text{ eV}$. Es ist eine Satel-

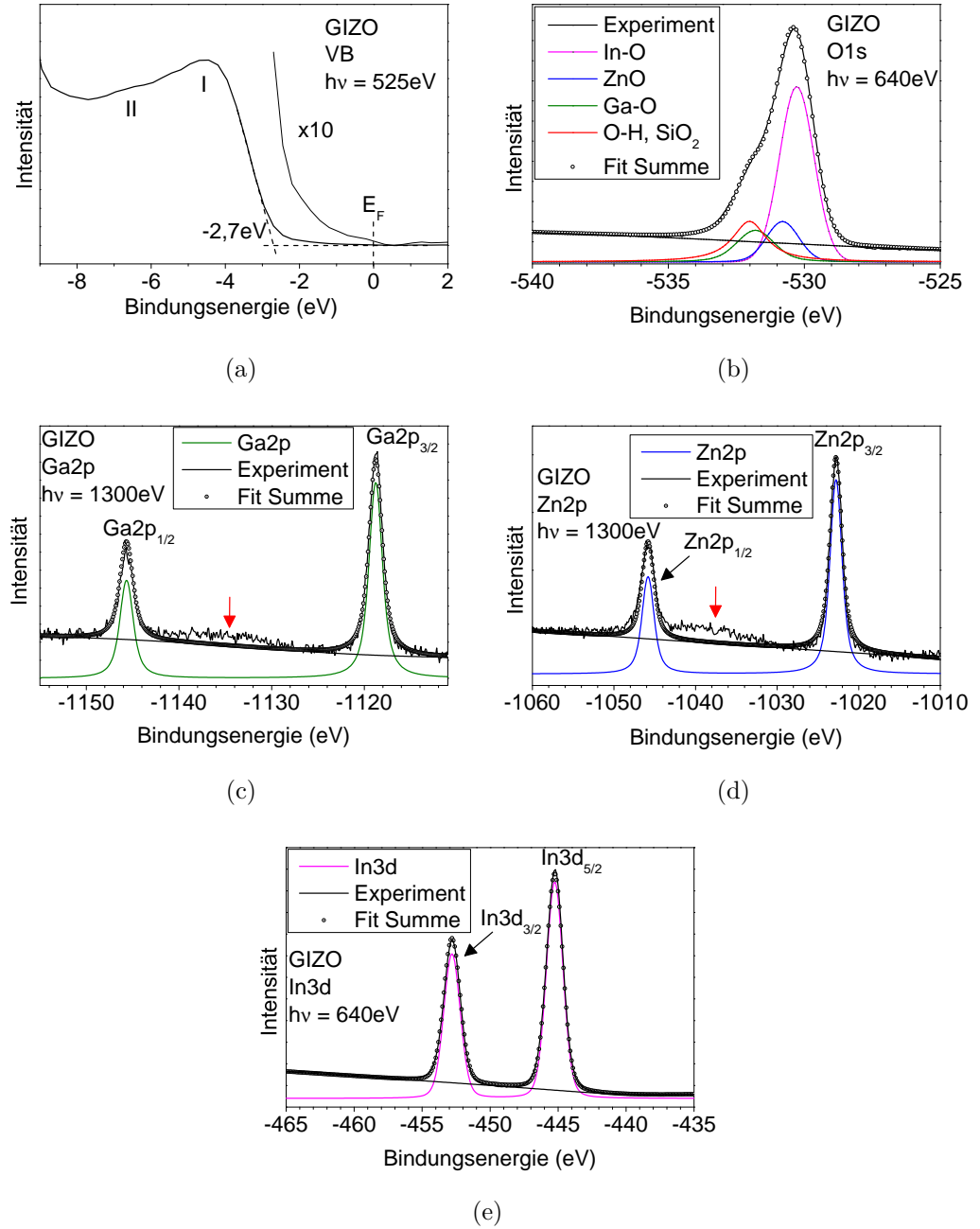


Abb. 4.31: Das VB (a) gemessen bei 525eV und das O1s-Rumpfniveau (b) bei $h\nu = 640\text{eV}$ mit zugehöriger Kurvenanpassung (Details siehe Text). Die Rumpfniveaus des Ga2p gemessen bei 1300eV, des Zn2p bei 1300eV und des In3d bei 640eV und ihre Peak-Zerlegungen sind in den Abbildung (c), (d) und (e) gezeigt.

littenstruktur bei -1134,5eV angedeutet (roter Pfeil). Für das $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveau (Abb. 4.31 (d)) ergibt sich eine Lage von -1022,5eV, wohingegen das $\text{Zn}2p_{1/2}$ -Level bei -1045,6eV liegt. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 23,1eV. Wiederum ist eine zusätzliche Struktur bei -1037,5eV (roter Pfeil) zu erkennen. In Abb. 4.31 (e) ist das $\text{In}3d$ -Rumpfniveau abgebildet. Das $\text{In}3d_{5/2}$ -Niveau liegt bei -444,9eV und das zugehörige $3d_{3/2}$ -Niveau bei -452,4eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt für das $\text{In}3d$ -Niveau 7,5eV. Die $\text{Ga}2p$ -, $\text{Zn}2p$ - und $\text{In}3d$ -Rumpfniveaus konnten mit einer Komponente gefittet werden. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit [Cho09]. In Tabelle 4.9 sind die gemessenen BE des $\text{Ga}2p_{3/2}$ -, des $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und des $\text{In}3d_{5/2}$ -Niveaus und deren FWHM-Werte zusammengefasst.

Tab. 4.8: Auflistung der ermittelten Komponenten des O1s-Rumpfniveau aus Abbildung 4.31 (d). Es sind die jeweilig In-O-, Zn-O- und Ga-O- bzw. Si-O-, O-H und O-O-Bindungen, ihre energetische Lage (BE), inklusive FWHM, sowie ihre relativen Anteile aufgeführt.

Bindung	BE (eV)	FWHM (eV)	Anteil (%)
O-In	-530,3	1,5	55,7
O-Zn	-530,8	1,4	12,6
O-Ga	-531,8	1,1	12,6
O-Si, O-H, O-O	-532,0	1,5	19,6

Tab. 4.9: Lage und FWHM der gemessenen $\text{Ga}2p$ -, $\text{Zn}2p$ - und $\text{In}3d$ -Rumpfniveaus des GIZO-Films.

Rumpfniveau	BE (eV)	FWHM (eV)
$\text{Ga}2p_{3/2}$	-1118,3	1,8
$\text{Zn}2p_{3/2}$	-1022,5	1,8
$\text{In}3d_{5/2}$	-444,9	1,5

4.2.1.2 XAS-Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die XAS-Messungen des GIZO-Dünnschichtfilms gezeigt. Begonnen wird mit den XAS-Messungen an der O1s-Absorptionskante (Abb. 4.32 (a)). In diesen Daten, die zwischen PE von 520eV und 560eV aufgenommen wurden, sind zwei Peaks (I und II) erkennbar, welche

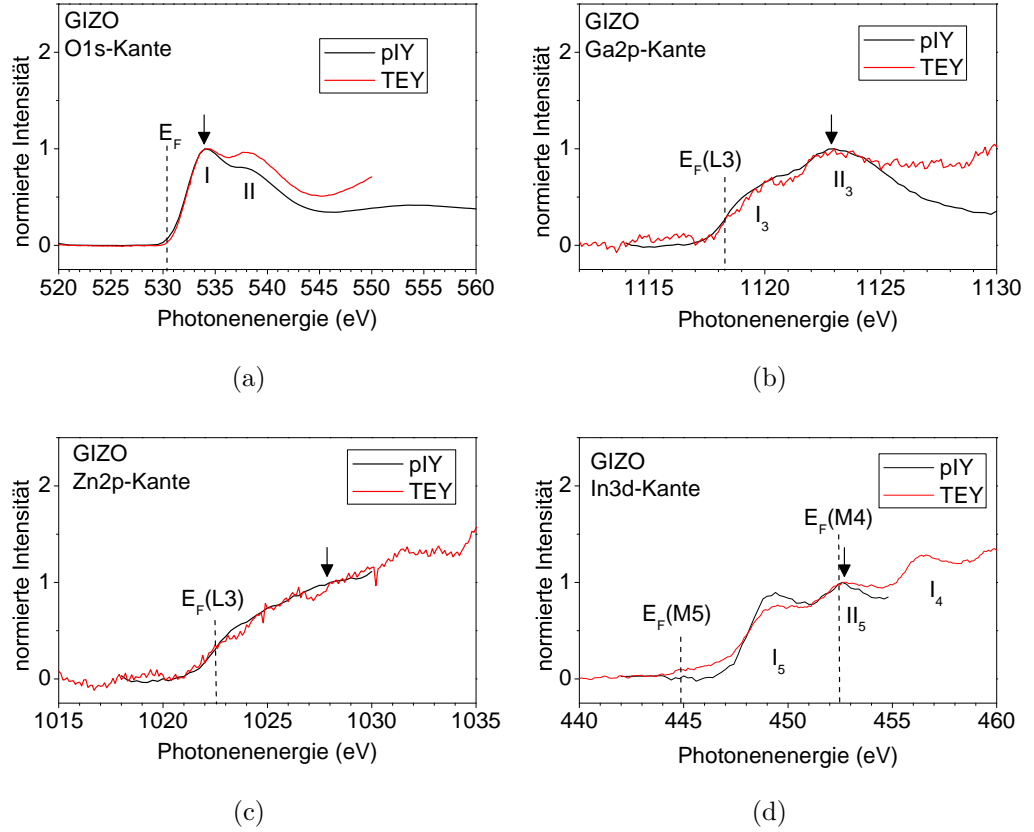


Abb. 4.32: XAS-Messungen für GIZO an der O1s- (a), Ga2p- (b), Zn2p- (c) und In3d-Absorptionskante (d). Gezeigt sind jeweils die pIY- (schwarz) und TEY-Daten (rot).

auch in früheren Studien gefunden wurden [Cho09]. Der erste Peak (I) liegt bei einer PE von 534,2eV und die zweite Absorption (II) befindet sich bei 538,1eV. Die E_F liegt bei einer PE von 530,3eV. Die Normierung wurde auf den Peak I (schwarzer Pfeil) vorgenommen. Wiederum ergibt sich die Differenz zwischen den Daten der beiden Modi (pIY und TEY) durch den unterschiedlichen Untergrund.

In Abbildung 4.32 (b) sind die pIY- und TEY-Daten, aufgenommen an der Ga2p-Kante, im PE-Bereich von 1112eV bis 1130eV dargestellt. Es ist ausschließlich die Ga2p_{3/2}-Kante (L3) gezeigt und die E_F befindet sich bei einer PE von 1118,3eV. Erkennbar sind zwei breite Absorptionbänder (I_3

und II_3). Die erste Absorption (I_3) befindet sich bei 1120,0eV, worauf die Hauptabsorption (II_3) bei 1123,0eV folgt.

In den unteren beiden Abbildungen der Abb. 4.32 sind die Absorptionsspektren aufgenommen an der Zn2p- (Abb. 4.32 (c), PE-Bereich: 1015eV bis 1035eV) und In3d-Absorptionskante (Abb. 4.32 (d), PE-Bereich: 440eV - 460eV) gezeigt. Für die Zn2p-Kante ist eine einzige breite Absorption zu erkennen und die E_F liegt bei 1022,5eV. Im Fall der Absorption an der In3d-Kante sind noch zwei (I_5 und II_5) der vier Absorptionspeaks des In3d-Spektrums des In_2O_3 -Einkristalls (siehe Abb. 4.25 (a)) erkennbar. Diese beiden Peaks liegen jeweils bei PE von 449,4eV (I_5) und 452,6eV (II_5). Nach der Spin-Bahn-Aufspaltung von 7,5eV wiederholen sich diese Strukturen an der $In3d_{3/2}$ -Kante (M_4), jedoch liegt der Peak II_4 außerhalb des gemessenen Bereichs. Die E_F liegen bei PE von 444,9eV ($E_F(M_5)$) bzw. 452,4eV ($E_F(M_4)$). In den XAS-Spektren der Ga2p- (Abb. 4.32 (b)), Zn2p- (Abb. 4.32 (c)) und In3d-Kante (Abb. 4.32 (d)) ist der Normierungspunkt in den jeweiligen Diagrammen mit einem schwarzen Pfeil markiert.

4.2.1.3 resPES-Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die aufgenommenen resPES-Daten der GIZO-Dünnschichtprobe dargestellt. Als erstes wird wieder auf die resPES-Messung an der O1s-Absorptionskante (Abb. 4.33) eingegangen. Dazu wurde die PE im Bereich von 520eV bis 560eV variiert und die Energie des Anfangszustandes im Bereich von 2eV bis -65eV aufgenommen. Die Intensität wurde in einer logarithmischen Farbskala dargestellt. Bei konstanter Energie des Anfangszustandes stellen sich das VB (-5eV), sowie das Zn3d- (-10,5eV), das In4d- (-18,2eV), das Ga3d- (-20,0eV) und O2s-Niveau (-22,7eV) als horizontale Linien dar. Die E_F ist als vertikale weiße, gestrichelte Linie markiert. Der O1s-KLL Auger ist mit vier Komponenten erkennbar. Diese sind der KL_1L_1 Zustand mit seinem einzigen Endzustand 1S (KE = 476,6eV), die beiden Endzustände 1P (KE = 490,9eV) und 3P (KE = 497,2eV) des KL_1L_{23} Zerfalls, sowie der 1D -Endzustand des $KL_{23}L_{23}$ Augers (KE = 511,6eV). In dem PE-Bereich zwischen E_F und PE = 539eV (Bereich der Resonanz) sind Auger-Beiträge mit höherer KE, als der O- $KL_{23}L_{23}$ Auger zu erkennen. Die-

se Beiträge (rote Linie) verlaufen unter einem Winkel von $67,5^\circ$ und sind wieder charakteristisch für CT-Zustände [Rich12].

In der Abbildung 4.34 sind die resPES-Messungen an den Ga2p- (a), Zn2p- (b) und In3d-Kanten (c) gezeigt. Zuerst soll auf die Daten an der Ga2p-Kante (Abb. 4.34 (a)) eingegangen werden. Für diese Darstellung wurde die PE im Bereich zwischen 1114eV und 1130eV variiert und dabei der Energiebereich des Anfangszustandes von -44eV bis -62eV gemessen. Der $L_3M_{45}M_{45}$ Auger-Zerfall stellt sich mit den beiden Endzuständen 1G bei einer KE von 1062,9eV und der 3F bei KE = 1066,3eV dar. Im Bereich der E_F (vertikale weiße, gestrichelte Linie) ist das gleiche Verhalten wie beim Ga_2O_3 -Einkristall (siehe Abb. 4.15) zu erkennen (roter Pfeil).

Als nächstes werden die resPES-Daten an der Zn2p-Absorptionskante des GIZO-Dünnschichtfilms (Abb. 4.34 (b)) beschrieben. Ähnlich dem ZnO-Einkristall (Abb. 4.6) sind der 1S - (KE = 984,1eV), der 1G - (KE = 988,6eV) und der 3F -Zustand bei einer KE von 991,2eV zu erkennen. Wiederum ist dieses erwartete Verhalten erst ab einer PE von 1024eV eindeutig identifizierbar. Im Bereich der E_F (vertikale weiße, gestrichelte Linie) ist dasselbe Verhalten (roter Pfeil) wie beim ZnO-Einkristall zu erkennen (Abb. 4.7).

Zuletzt wird auf die resPES-Daten an der In3d-Kante eingegangen (Abb. 4.34 (c)). Der $M_5N_{45}N_{45}$ -Auger ist wie beim In_2O_3 -Einkristall mit drei Komponenten erkennbar. Diese Komponenten sind der 1S - bei einer KE von 395,4eV, der 1G - (KE = 399,5eV) und der 3F -Endzustand (KE = 401,3eV). Genau wie beim In_2O_3 -Einkristall ist im Bereich der E_F , welche mit einer vertikalen weißen, gestrichelten Linie gekennzeichnet ist, keine messbare Intensität der Auger-Zerfälle.

In Abbildung 4.35 (oben) sind die kombinierten VB- und pIY-Daten aus den resPES-Messungen gezeigt. Dabei repräsentieren die VB-Messungen aufgenommen bei 449,4eV (blau), 525,0eV (grün), 1100,0eV (magenta), sowie 1114,8eV (violett) jeweils die besetzten Zustände des korrespondierenden Indiums, Sauerstoffs, Zinks und Galliums. Die unbesetzten Zustände werden durch die jeweiligen pIY-Messungen an den In3d- (dunkelgrün), O1s- (dunkelblau), Zn2p- (rosa) und Ga2p-Absorptionskanten (dunkelrot) dargestellt. Es wird deutlich, dass keines der VB signifikante Unterschiede auf-

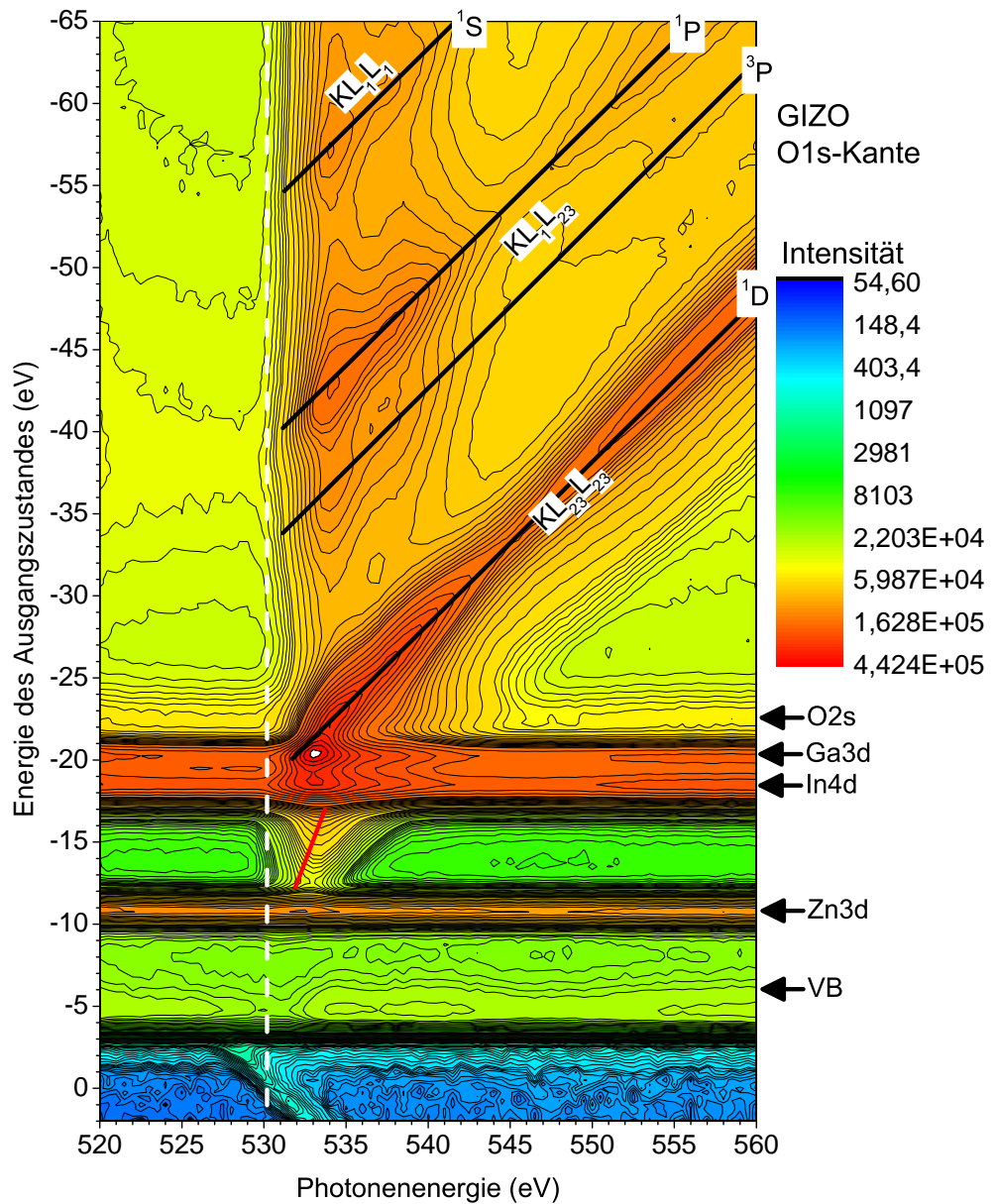


Abb. 4.33: resPES Daten des GIZO-Dünnschichtfilms aufgenommen an der O1s-Absorptionskante. Es sind vier Endzustände des O-KLL Augers (KL_1L_1 -Auger: 1S , $KL_1L_{2,3}$: 1P und 3P , $KL_{2,3}L_{2,3}$: 1D) zu erkennen. Diese verlaufen unter einem Winkel von 45° . Zusätzlich sind Beiträge mit höheren KE zu erkennen. Diese zeigen einen anderen Verlauf als die vorher beschriebenen Augerzerfälle. Sie stellen sich unter einem Winkel von 67.5° dar.

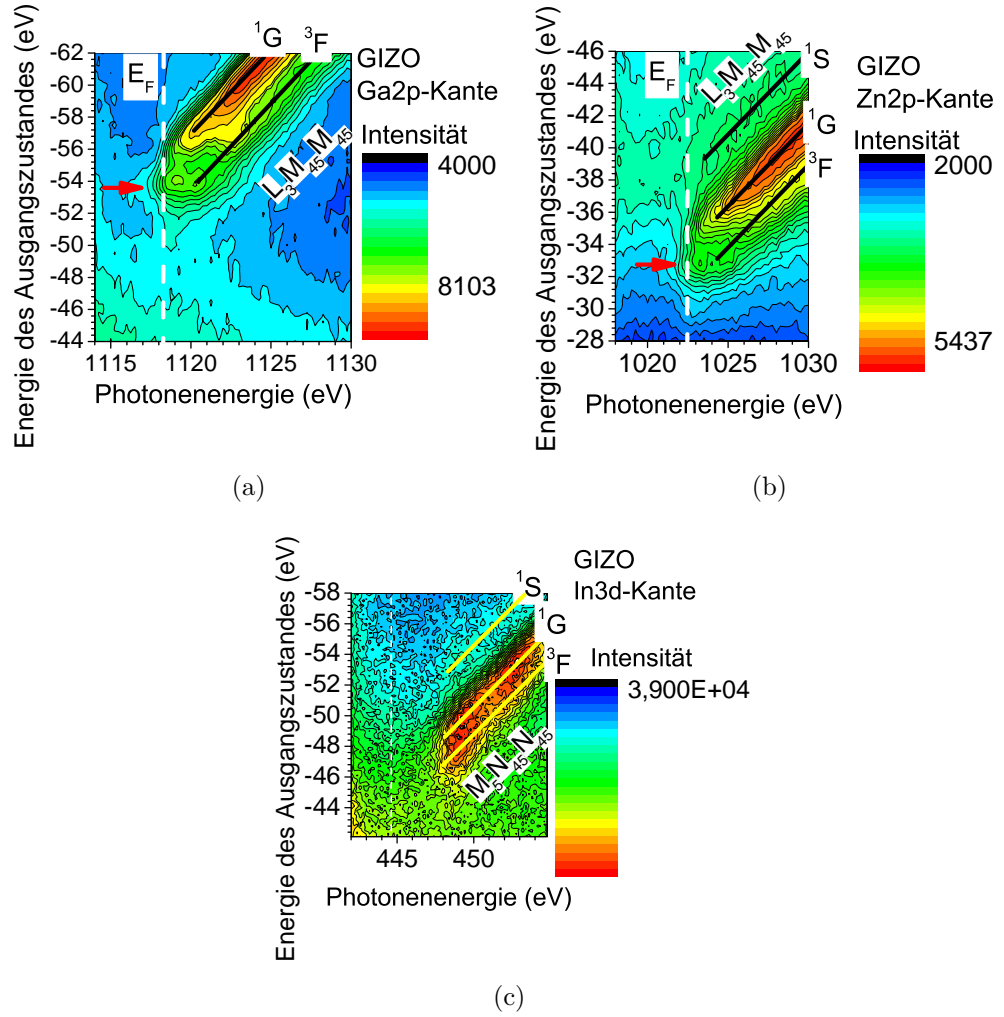


Abb. 4.34: resPES-Messungen an den Ga2p- (a), Zn2p- (b) und In3d-Absorptionskanten (c) des GIZO-Dünnschichtfilms.

weist. Durch Extrapolation kann das VBM bei -2,7eV gefunden werden, was mit Abb. 4.31 (a) übereinstimmt. Im unteren Teil der Abbildung 4.35 sind die CIS-Spektren aufgenommen bei -4,5eV und -12,8eV gezeigt. Erstes charakterisiert polaronische Zustände. Es ist ersichtlich, dass diese bereits unterhalb des VBM existieren und einen relativen VB-Anteil von 12% haben. Die zweite CIS-Messung stellt die CT-Zustände dar und hat sein Maximum bei 2,5eV. Der FWHM-Wert liegt bei 3,9eV und ist mit CBM gekennzeichnet. Alle Daten in Abbildung 4.35 sind auf das Intensitätsmaximum des VB bei -4,5eV (schwarzer Pfeil) normiert und auf E_F bezogen.

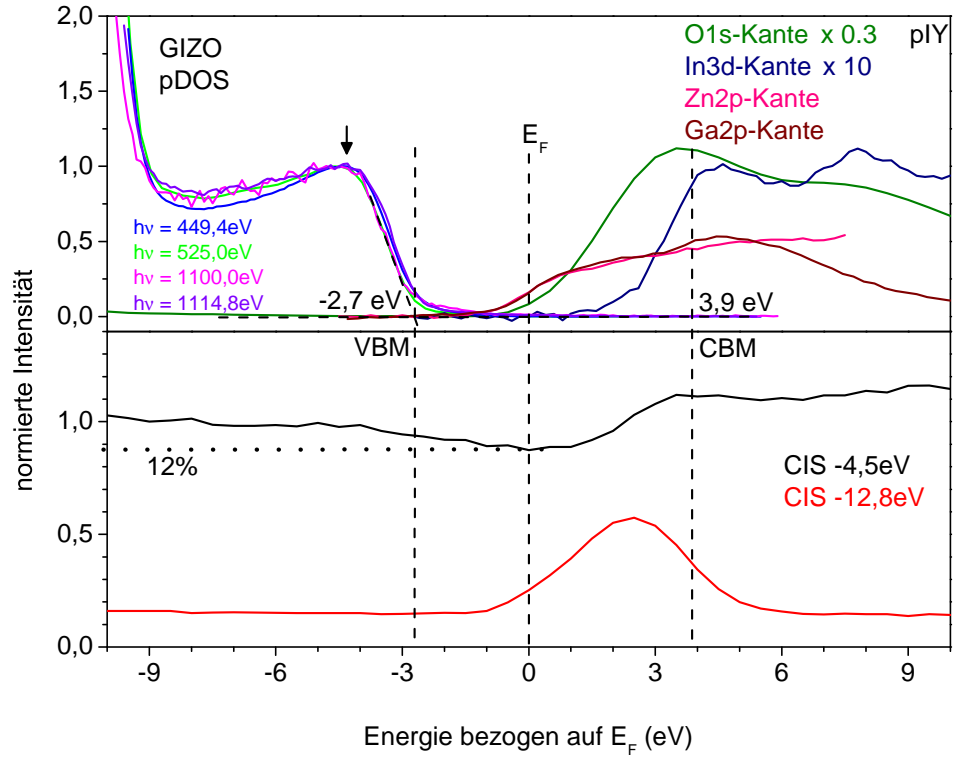


Abb. 4.35: Experimentell bestimmte pDOS aus den resPES-Daten (obere Abbildung) des GIZO-Films. Die VB aufgenommen bei 449,4eV (blau), 525,0eV (grün), 1100,0eV (magenta), sowie 1114,8eV (violett) stehen für Indium, Sauerstoff, Zink und Gallium. Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY-Daten aufgenommen an den In3d- (dunkelgrün), O1s- (dunkelblau), Zn2p- (rosa) und Ga2p-Absorptionskanten (dunkelrot) repräsentiert. In der unteren Abbildung sind die CIS-Spektren aufgenommen bei -4,5eV (auf dem VB) und -12,8eV (Einsetzen des Auger-Prozesses) zu sehen. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum der VB bei -4,5eV (schwarzer Pfeil) normiert und auf E_F bezogen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen das VBM, die E_F und das CBM.

4.2.2 Zinnoxid (SnO_x)

Der Inhalt des folgenden Abschnitts sind die Ergebnisse des SnO_x -Films. Als Wachstumsmethode wurde das reaktive Radiofrequenz-Magnetronspütern gewählt. Bei Voruntersuchungen, durchgeführt in der Arbeitsgruppe um Prof. Fortunato, wurden die optische Bandlücke mit 2,8eV, die durchschnittliche Transmission mit 85% (400nm bis 2000nm), sowie die Ladungsträgerkonzentration (10^{16} - 10^{18}), der spezifische Widerstand ($\rho = 10 - 100\Omega\text{cm}$) und die Ladungsträgermobilität ($\mu = 4,8\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) bestimmt [Fort10]. Die erwartete Schichtdicke ist 5nm.

4.2.2.1 PES-Ergebnisse

Der Inhalt dieses Unterkapitels sind die PES-Messungen der SnO_x -Dünnschicht. In Abbildung 4.36 (a) ist das bei PE von 640eV gemessene Übersichtsspektrum dargestellt. Die Emission des O1s-Niveaus liegt bei einer BE von -532eV. Des Weiteren sind das Sn3d- (BE = -488eV), das Sn4p- (-91eV), das Sn4d- (-27eV) und das O2s-Rumpfniveau (-23eV) erkennbar. Zusätzlich sind noch Signale des C1s- (-286eV), von Verunreinigungen der Oberfläche, sowie des Si2p-Levels (-100eV bzw. -103eV), das dem Substrat zugeschrieben wird, ersichtlich. Der O-KLL Auger hat eine KE von 510eV und der Sn-MNN-Auger eine KE von 424eV.

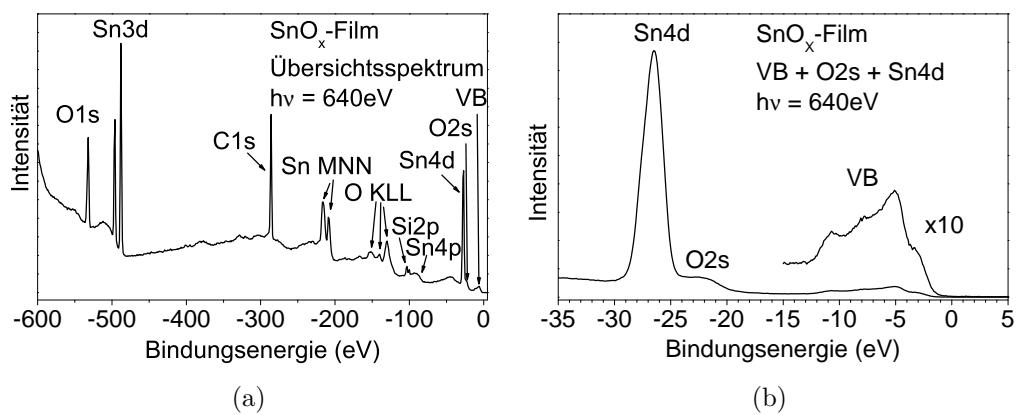


Abb. 4.36: Übersichtsspektrum (a) und VB-Spektrum (b) bei $h\nu = 640\text{eV}$ des SnO_x Films.

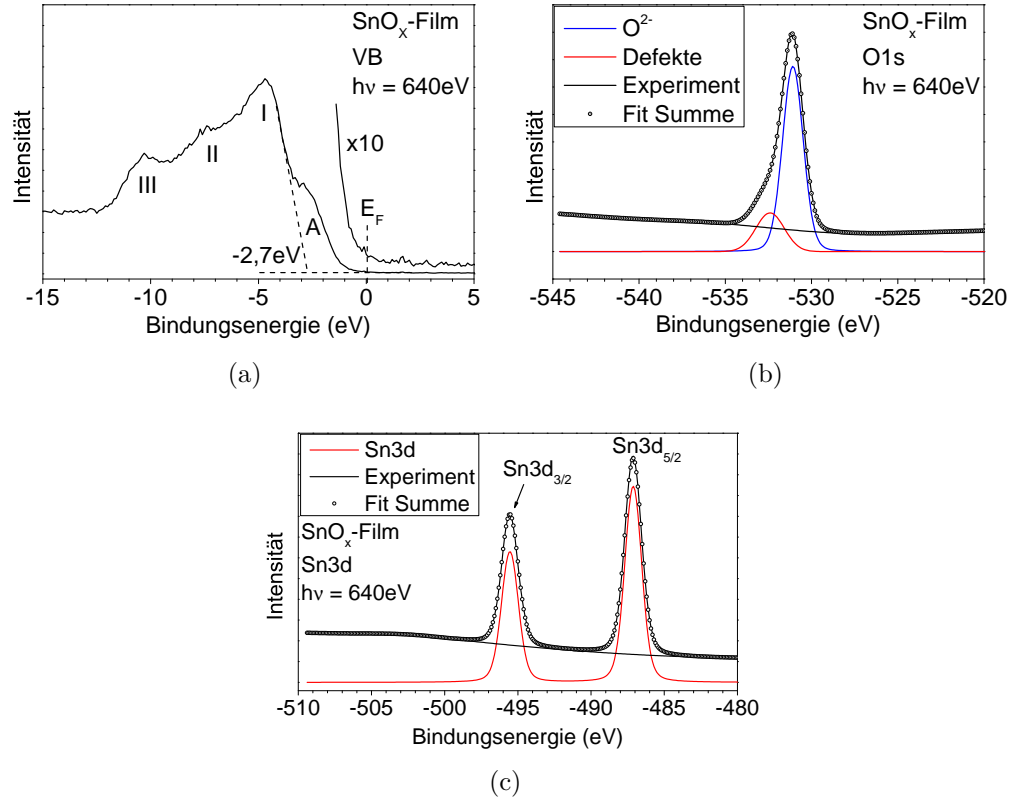


Abb. 4.37: Das VB-Spektrum (a), das O1s- (b) und das Sn3d-Rumpfniveau (c) der SnO_x -Dünnschicht gemessen bei $h\nu = 640\text{eV}$.

Das VB inklusive O2s- und Sn4d-Level sind in Abb. 4.36 (b) gezeigt. Das Sn4d- und das O2s-Niveau befinden sich, wie beim SnO_2 -Einkristall (Abb. 4.17 (b)), bei -26,5eV bzw. -22,2eV. Das VB ist zusätzlich in 10-facher Vergrößerung gezeigt und stellt sich in seiner für SnO_x -Filme typischen Form dar [Akg13].

In Abbildung 4.37 (a) ist das VB der SnO_x -Schicht gezeigt. Wie schon das VB-Spektrum des SnO_2 -Einkristalls (Abb. 4.18 (a)) zeigt, sind 3 Peaks bei BE von -4,7eV (I), -7,4eV (II) und -10,3eV (III) vorhanden. Diese Peaks sind im Vergleich zu den Messungen am SnO_2 -Einkristall (Abb. 4.18 (a)) verschoben. Zusätzlich ist noch eine Struktur um -3eV zu erkennen (A), welche typisch für amorphe SnO_x -Schichten ist [Akg13]. In Abbildung 4.37 (b) ist das, bei PE = 640eV gemessene, O1s-Rumpfniveau dargestellt. Es wurden 2 Komponenten zur Peakpassung verwendet. Der erste Peak, bei einer BE

von -531,1eV kann eindeutig dem Sauerstoff des SnO_x -Dünnschichtfilms zugeordnet werden. Der zweite bei -532,4eV wird Verunreinigungen auf der Oberfläche und dem Substrat zugeschrieben. Abbildung 4.37 (c) zeigt das Sn3d-Level gemessen bei einer PE von 640eV. Die Komponente des $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Niveaus liegt bei -487,1eV und die des $\text{Sn3d}_{3/2}$ -Niveaus bei -495,5eV. Dies entspricht einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 8,4eV.

In Tab. 4.10 sind die Lagen, sowie die FWHM-Werte der O1s- und Sn3d-Rumpfniveaus für den Zinnoxidfilm zusammengefasst.

Tab. 4.10: Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des SnO_x Films.

Rumpfniveau	BE (eV)	FWHM (eV)
O1s	-531,1	1,4
$\text{Sn3d}_{5/2}$	-487,1	1,4

4.2.2.2 XAS-Ergebnisse

Das Hauptaugenmerk in diesem Abschnitt liegt auf den XAS-Messungen an der Sn3d- und O1s-Absorptionskanten des SnO_x -Films. Die TEY- und pIY-Messungen an der Sn3d-Absorptionskante, im PE-Bereich von 483eV bis 5495eV, sind in Abbildung 4.38 (a) gezeigt. Somit ist nur die $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Kante dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Hauptabsorption im Bereich der E_F vorliegt. Dort sind zwei Peaks (I_5 und II_5) erkennbar. Der erste Peak (I_5) hat sein Maximum bereits unterhalb der E_F bei einer PE von 487,0eV. Direkt im Anschluss, bei 487,6eV, ist der Peak II_5 zu erkennen. Danach ist, im Bereich in dem bei den XAS-Messungen am SnO_2 -Einkristall zwei deutliche Absorptionspeaks erkennbar sind (Abb. 4.19 (a)), eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 491,2eV (III_5), vorhanden. Dieses Maximum ist ausschließlich in den pIY-Daten sichtbar. Die Normierung wurde auf den zweiten Absorptionspeak (schwarzer Pfeil) vorgenommen.

In der Abbildung 4.38 (b) sind die XAS-Daten der O1s-Kante im PE-Bereich zwischen 525eV und 555eV dargestellt. Diese Daten zeigen eine Zwei-Peakstruktur (I und II), was einen Unterschied zu den vier Peaks in den XAS-Daten am SnO_2 -Einkristall (vgl. Abb. 4.19 (b)) darstellt. Es

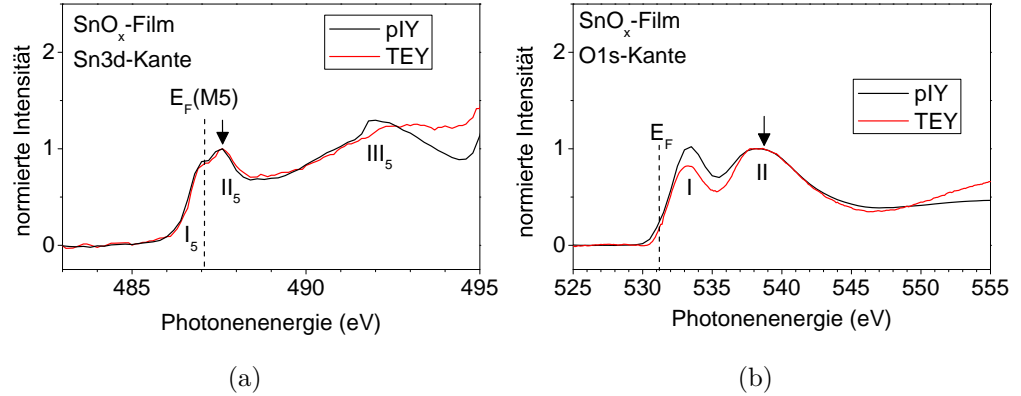


Abb. 4.38: XAS-Messungen für die SnO_x -Dünnschicht an der Sn3d- (a) und O1s-Absorptionskante (b). Gezeigt sind jeweils die pIY- (schwarz) und TEY-Daten (rot).

ist ersichtlich, dass Peak I bei einer PE von 533,3eV und der zweite Peak bei 538,5eV liegt. Die E_F sind in beiden Abbildungen (4.38 (a) und (b)) als schwarze vertikale gestrichelte Linien gekennzeichnet und liegen für die Sn3d-Kante bei PE von 487,1eV ($E_F(\text{M5})$) und für die O1-Kante bei 531,1eV (E_F).

4.2.2.3 resPES-Ergebnisse

Die resPES-Messungen am SnO_x -Film sind der Inhalt dieses Unterkapitels. In Abbildung 4.39 sind die resPES-Daten, aufgenommen an der O1s-Absorptionskante, dargestellt. Es wurde der Bereich der PE zwischen 525eV und 555eV variiert und die Energie des Ausgangszustandes im Bereich von 2eV bis -65eV untersucht. Für die Darstellung der Intensität wurde eine Farbskala gewählt, die logarithmisch aufgetragen ist. Das VB um -6eV, sowie das O2s- bei -22,2eV und das Sn4d-Niveau (-26,5eV) verlaufen in dieser Darstellung als horizontale Linien (konstante Energie des Ausgangszustandes). Die E_F ist als vertikale weiße, gestrichelte Linie markiert und liegt bei einer PE von 531,1eV. Der O-KLL Auger-Mechanismus stellt sich vierkomponentig dar. Diese vier Beiträge lassen sich dem O- KL_1L_1 (^1S bei KE = 475,7eV), dem O- KL_1L_{23} (^1P bei KE = 490,3eV, ^3P bei KE = 497,2eV) und dem O- $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ (^1D bei KE = 510,9eV) zuordnen. Es ist in Abbil-

dung 4.39 ersichtlich, dass die Auger-Beiträge, die höhere KE haben als die 1D -Komponente des $O-KL_{23}L_{23}$ Augers, nicht dem Winkel von 45° folgen, sondern einem Winkel von $79,25^\circ$. Dies ist charakteristisch für einen Auger-Mechanismus, der einen 4-Loch-Endzustand hat. Dies spricht für CT-Zustände [Rich12].

Die Abbildung 4.40 zeigt die resPES-Daten des SnO_x -Films an der $Sn3d$ -Absorptionskante im PE-Bereich zwischen 482eV und 496eV. Für die Energie des Anfangszustandes wurde der Bereich von -55eV bis -70eV betrachtet. Es wurde wieder eine logarithmische Intensitätsdarstellung für die einzelnen Spektren gewählt. Gezeigt sind der $Sn-M_5N_{4,5}N_{4,5}$ und der Anfang des $Sn-M_4N_{4,5}N_{4,5}$ Auger-Zerfalls (schwarzer Pfeil). Der $Sn-M_5N_{4,5}N_{4,5}$ -Auger-Zerfall zeigt sich in einer verbreiterten Struktur, im Gegensatz zum SnO_2 -Einkristall (Abb. 4.21), was für einen Dünnschichtfilm jedoch zu erwarten ist. Der 1S -Endzustand ist im Gegensatz zu den resPES-Messungen am SnO_2 -Einkristall nicht aufzulösen, da seine Übergangswahrscheinlichkeit gering ist. Die beiden erkennbaren Komponenten, der 1G - (KE = 425,2eV) und 3F -Endzustand (KE = 426,5eV) des $Sn-M_5N_{4,5}N_{4,5}$ Augers, sind als schwarze Linien gekennzeichnet. Diese sind jedoch erst ab einer PE von 490eV erkennbar. Es ist ersichtlich, dass im Bereich der E_F die Hauptabsorption liegt und diese sogar zweikomponentig ist. Dieses Verhalten ist nicht aus der Literatur bekannt und wird ebenfalls das erste Mal im Rahmen dieser Arbeit erwähnt.

Die VB-Daten sowie die aus den resPES-Messungen gewonnenen pIY-Daten werden im oberen Teil in Abb. 4.41 kombiniert, um so die elektronische Struktur quantitativ zu bestimmen. Die VB-Spektren, aufgenommen bei PE von 526,0eV und von 482,7eV, stehen für die korrespondierenden Elemente Sauerstoff und Zinn. Die zugehörigen unbesetzten Zustände repräsentieren die pIY-Daten, aufgenommen an den $O1s$ - und $Sn3d$ -Kanten. Die VB zeigen keine signifikanten Unterschiede. Das Maximum des VB konnte durch Extrapolation, wie in Abbildung 4.37 (a), zu -2,7eV bestimmt werden. Für eine konforme Darstellung der pIY-Daten in Abbildung 4.41 wurden die pIY-Spektren nach dem Normieren mit Skalierungsfaktoren multipliziert, um diese vergleichbar abzubilden. Dafür wurden für die an den $O1s$ - bzw.

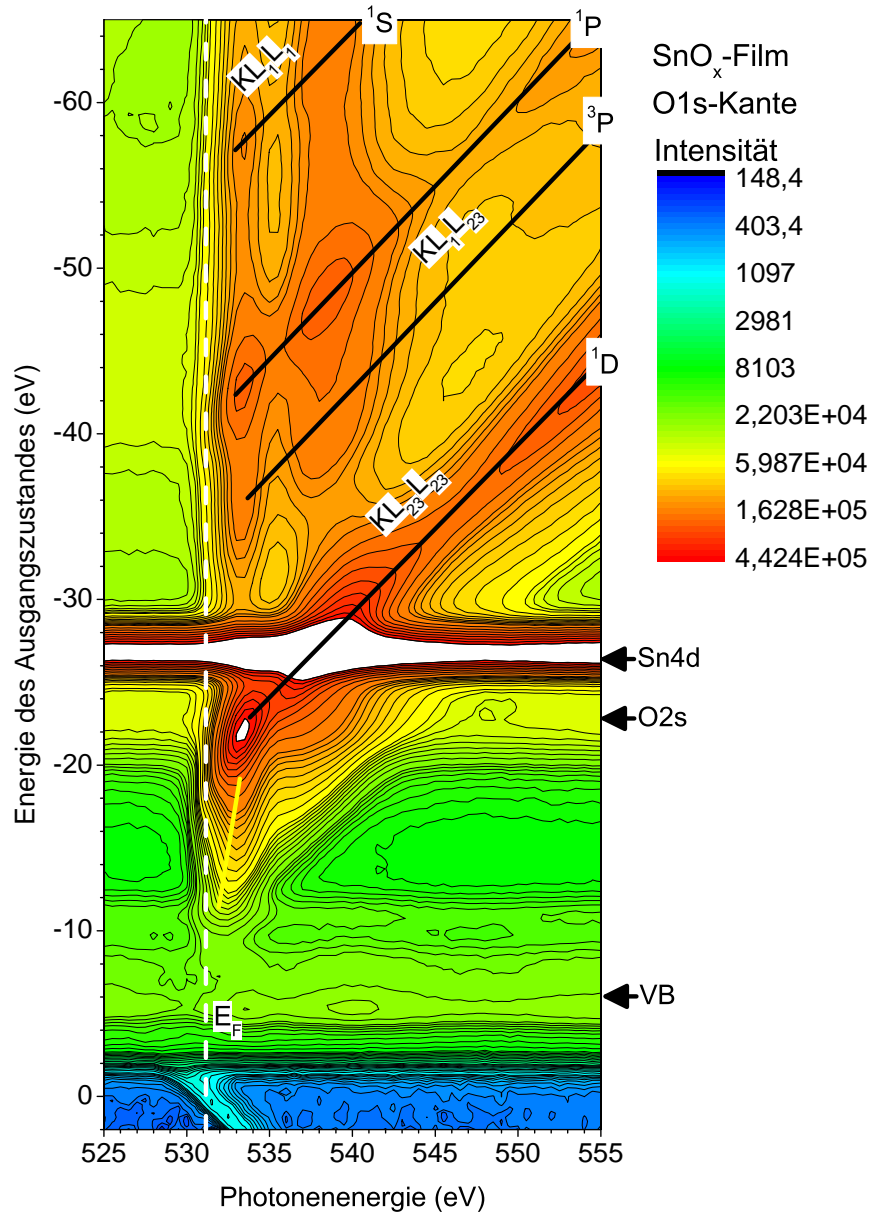


Abb. 4.39: resPES-Daten des SnO_x-Films aufgenommen an der O1s-Absorptionskante. Es sind die 4 Endzustände des O-KLL Augers (KL₁L₁-Auger: ¹S, KL₁L_{2,3}: ¹P und ³P, KL_{2,3}L_{2,3}: ¹D) zu erkennen. Diese verlaufen unter einem Winkel von 45° und kennzeichnen einen Prozess mit konstanter kinetischer Energie. Zusätzlich sind Beiträge mit höheren KE zu erkennen. Diese zeigen einen anderen Verlauf als die vorher beschriebenen Augerzerfälle. Sie stellen sich unter einem Winkel von 79,25° dar.

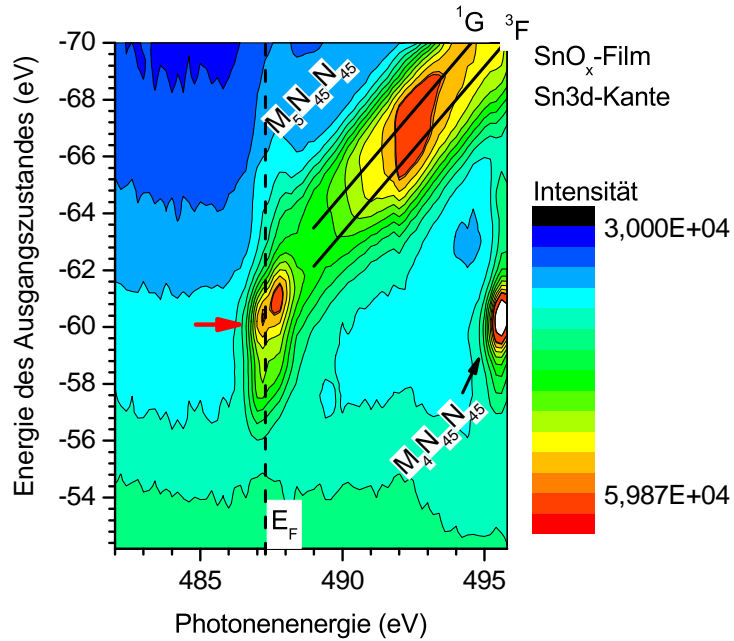


Abb. 4.40: resPES-Daten der SnO_x -Dünnschichtprobe an der Sn3d-Kante. Im Bereich der E_F (weiße, senkrechte Linie), ist ein abweichendes Verhalten (roter Pfeil) vom normalen Sn- $\text{M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ -Auger-Zerfall erkennbar.

Sn3d-Kanten aufgenommenen Daten Skalierungsfaktoren von 0,25 bzw. 5 verwendet. Dies sind die gleichen Faktoren, die bereits für die vergleichbare Darstellung des SnO_2 -Einkristall verwendet wurden (Abb. 4.22).

Die untere Darstellung der Abb. 4.41 zeigt erneut die polaronischen Zustände (CIS-Messungen bei -5,5eV) und die CT-Zustände (CIS-Spektrum aufgenommen bei -10,0eV). Das Maximum der CT-Zustände befindet sich bei 1,5eV und der FWHM-Wert dieses CIS-Spektrums kann bei 2,6eV gefunden werden. Diese Energie ist mit CBM gekennzeichnet. Die polaronischen Zuständen (CIS-Messung bei -5,4eV) haben einen Anteil von 13% und erstrecken sich erneut über die gesamte kovalente Bandlücke. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum des VB bei -5eV normiert und auf E_F bezogen.

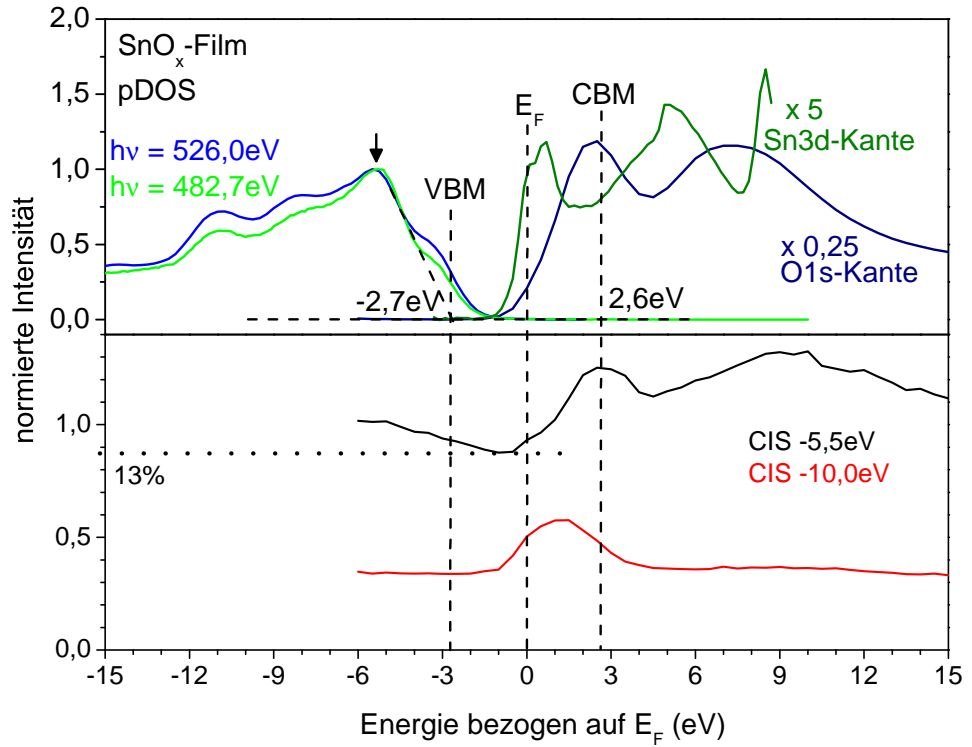


Abb. 4.41: Experimentell bestimmte pDOS aus den resPES-Daten (obere Abbildung). Die VB, aufgenommen bei $PE = 526.0 \text{ eV}$ und $PE = 482.7 \text{ eV}$, stehen für Sauerstoff (blau) und Zinn (grün). Die zugehörigen unbesetzten Zustände werden durch die pIY-Spektren, aufgenommen an den O1s (dunkelblau) und Sn3d-Kanten (dunkelgrün), repräsentiert. In der unteren Abbildung sind die CIS-Spektren, aufgenommen bei -5.5 eV (auf dem VB) und -10.0 eV (Einsetzen des Auger-Prozesses), zu sehen. Alle Daten sind auf das Intensitätsmaximum der VB bei -5.4 eV (schwarzer Pfeil) normiert und auf E_F bezogen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen das VBM, die E_F und das CBM.

4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektronischen Strukturen der untersuchten Systeme, trotz unterschiedlicher Kristallstrukturen, sehr ähnlich sind. Dieses Ergebnis wird unterstützt durch die Arbeit von Nomura et al. [Nom04], die gezeigt haben, dass es sowohl in der einkristallinen als auch in der amorphen Phase Überlappungen der s-Wellenfunktionen der Metalorbitale in Oxiden gibt. Diese Überlappungen ermöglichen die relativ hohe Ladungsträgermobilität, wie sie in TCO und AOS beobachtet wird.

Kapitel 5

Diskussion

Die Diskussion der im vorherigen Kapitel gezeigten Ergebnisse wird in diesem Kapitel durchgeführt. Dabei wird zuerst auf die experimentell bestimmten Elementeverhältnisse der untersuchten Materialsysteme eingegangen. Danach folgt die Diskussion der resPES-Ergebnisse. In diesem Rahmen wird auf die experimentell ermittelte pDOS eingegangen und aus dieser ein Bandschema abgeleitet. Es wird ein neuer Mechanismus eingeführt, der die elektronische Struktur der TCO-Einkristalle und AOS-Schichten bestimmt und eine Verbindung zwischen intrinsischen Defektzuständen und Leitfähigkeit aufzeigt. Zuletzt werden die GIZO- und SnO_x -Dünnschichtsysteme mit den korrespondierenden Einkristallen verglichen und sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten aufgezeigt und diskutiert.

5.1 Elementeverhältnisse der TCO-Einkristalle und AOS-Schichten

Für die Charakterisierung von Materialien ist das vorliegende Elementeverhältnis der untersuchten Materialien eine sehr wichtige Information. Es wurden die Flächen unter den jeweiligen Rumpfniveaus mit dem Wirkungsquerschnitt (WQ) nach [Yeh85], der Linsentransferfunktion des Analysators (TF) und den KE der Elektronen der entsprechenden Niveaus gewichtet und somit das Elementeverhältnis berechnet. Die verwendeten Parameter

5.1 Elementeverhältnisse der TCO-Einkristalle und AOS-Schichten

sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1: Verwendete Werte der Fläche unter den Rumpfniveaus, des Wirkungsquerschnitts (WQ), der KE der Elektronen und der Linsentransferfunktion (TF) für die Bestimmung der Sauerstoff-zu-Metall Verhältnisse.

Niveau	Fläche	WQ [Yeh85]	KE (eV) der e ⁻	TF
ZnO:				
O1s	40840	0,058 (1300eV)	769,1	5,94
Zn2p	348920	0,528 (1300eV)	277,9	12,94
Ga ₂ O ₃ :				
O1s	754698	0,058 (1300eV)	768,1	5,95
Ga2p	3787163	0,613 (1300eV)	181,0	12,36
SnO ₂ :				
O1s	1346750	0,36 (640eV)	109,2	16,07
Sn3d	2931410	2,84 (640eV)	153,0	7,336
In ₂ O ₃ :				
O1s	95986	0,36 (640eV)	110,0	15,98
In3d	524670	2,62 (640eV)	195,4	11,90
GIZO:				
O1s	373493	0,36 (640eV)	109,3	16,07
Zn2p	18748	0,53 (1300eV)	277,2	9,93
Ga2p	23058	0,61 (1300eV)	182,2	12,33
In3d	90041	0,46 (1300eV)	855,0	5,63
SnO _x :				
O1s	840501	0,36 (640eV)	108,9	16,06
Sn3d	4256310	2,84 (640eV)	152,9	13,49

Für die Berechnung der Elementeverhältnisse wurde die Formel 5.1 aus [Stä14] verwendet. Die ermittelten Elementeverhältnisse sind in Tabelle 5.2 für alle untersuchten Materialien zusammengefasst. Es ist zu erwähnen, dass der Fehler dieser Methode bei ca. 20% liegt [Stä14].

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{A_1 \cdot WQ_2 \cdot TF_2}{A_2 \cdot WQ_1 \cdot TF_1} \cdot \left(\frac{Ekin_2}{Ekin_1} \right)^{0,7} \quad (5.1)$$

Aus Tabelle 5.2 ist ersichtlich, dass alle Einkristalle (ZnO, Ga₂O₃, SnO₂ und In₂O₃) innerhalb des Fehlers stöchiometrisch vorliegen. Für das GIZO-Dünnschichtsystem ergibt sich das Verhältnis von Gallium zu Indium zu

Tab. 5.2: Untersuchte Materialien, deren ermitteltes Elementeverhältnis sowie die zugehörigen Stöchiometrien

Material	ermitteltes Elementeverhältnis	Stöchiometrie
Einkristalle:		
ZnO	1,1 (O:Zn)	1,0
Ga ₂ O ₃	1,6 (O:Ga)	1,5
SnO ₂	2,1 (O:Sn)	2,0
In ₂ O ₃	1,5 (O:In)	1,5
Dünnschichten:		
GIZO	1,2:4,4:1,0:9,1 (Ga:In:Zn:O)	1,0:4,0:1,0:8,5 [Bar08]
SnO _x	1,7 (O:Sn)	< 2,0 [Fort10]

Zink zu Sauerstoff mit 1,2:4,4:1:9,1. Dieses entspricht im Rahmen des Fehlers der erwarteten Zusammensetzung. Für die SnO_x-Dünnschicht liegt das Sauerstoff zu Zinn Verhältnis von 1,7 vor. Das bedeutet, dass Sauerstoffleerstellen in TCOs und AOS keine Rolle spielen und für die Erklärung der hohen Ladungsträgerkonzentrationen ausgeschlossen werden können. Folglich muss es andere Mechanismen geben, die die hohe Leitfähigkeit dieser Materialklasse begründen.

5.2 resPES-Messungen

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der resPES-Messungen, sowohl an den O1s-, als auch an den Zn2-, Ga2p-, Sn3d- bzw. In3d-Absorptionskanten diskutiert werden. Dafür wird die Diskussion der Daten jeweils exemplarisch an den resPES-Daten des ZnO-Einkristalls vorgenommen und im Anschluss mit denen der Ga₂O₃-, SnO₂ und In₂O₃-Einkristalle, sowie der beiden Dünnschichtsysteme GIZO und SnO_x verglichen.

Mit resPES-Messungen ist es möglich, Auger-Prozesse detaillierter zu analysieren. Es können Zerfallskanäle unterschieden werden, die in den Absorptionsprozess involviert sind. Des Weiteren können durch die Verwendung des pIY-Modus anstelle des normalerweise verwendeten TEY-Modus die verschiedenen Absorptionskanten quantitativ verglichen werden.

5.2.1 O1s-resPES

In diesem Passus wird exemplarisch die an der O1s-Absorptionskante des ZnO-Einkristalls aufgenommene resPES-Messung diskutiert und im Nachhinein mit den korrespondierenden Messungen an den anderen untersuchten Materialien verglichen. Aus der pDOS-Darstellung (Abb. 4.8 oben) ist ersichtlich, dass die Intensität der Absorption an der O1s-Kante mit der an der Zn2p-Kante vergleichbar ist (gleiche Skalierungsfaktoren). Dass die Absorption an der O1s-Kante eine so hohe Intensität hat, ist unerwartet. Rödel et. al [Rödl14] haben in einer theoretischen Studie gezeigt, dass die dominierenden Zustände im CB Zinkcharakter haben. Es müssen demnach Defekte vorliegen, die Anteile der O2p-Zustandsdichte vom VB in das CB transferieren. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bereits unterhalb der E_F unbesetzte Sauerstoffzustände existieren. In der resPES-Messung (Abb. 4.5) ist ersichtlich, dass diese Zustände einen abweichenden Verlauf vom eigentlichen Auger-Zerfall hervorrufen. Diese Zerfälle sind keine Prozesse konstanter KE (in der Darstellungsart 45°). Des Weiteren ist für diese Zustände zu beobachten, dass sie Beiträge bei höheren KE, als die 1D -Komponente des O-KL₂₃L₂₃ Augers liefern. Dieses beschriebene Verhalten wird CT-Zuständen zugeschrieben und im Abschnitt 5.2.1.2 erläutert.

Tab. 5.3: KE der O-KLL Augers aus den resPES-Messungen an der O1s-Kante der untersuchten Materialien

Material	KL ₁ L ₁ (eV)	KL ₁ L ₂₃ (eV)			KL ₂₃ L ₂₃ (eV)	
	1S	1P	3P		1S	1D
Einkristalle:						
ZnO	476,6	490,3	498,3		507,1	509,2
Ga ₂ O ₃	474,0	489,1	495,3		-	509,9
SnO ₂	475,7	490,1	497,3		-	510,8
In ₂ O ₃	477,2	492,1	498,1		-	512,1
Dünnschichten:						
GIZO	476,6	490,9	497,2		-	511,6
SnO _x	475,7	490,3	497,2		-	510,9

In der resPES-Messung (Abb. 4.5) ist zusätzlich eine Intensitätsvariation im Bereich des VB, an der O1s-Absorptionskante zu erkennen. Diese Variation

stellt sich als Anti-Resonanz dar und lässt sich als Fano-Profil beschreiben [Stä14, Mich13]. Dieses Verhalten lässt sich auf polaronische Zustände zurückführen. Auf diese wird im Abschnitt 5.2.1.1 weiter eingegangen.

Alle diese beschriebenen Prozesse lassen sich für alle untersuchten Materialsysteme nachweisen, so dass in allen intrinsische Defekte mit Sauerstoffcharakter vorliegen, die nicht Sauerstoffleerstellen zugeschrieben werden können. Des Weiteren ist der erwartete Auger-Zerfall mit seinen Komponenten des KL_1L_1 , KL_1L_{23} und $KL_{23}L_{23}$ zu erkennen. Die KE der jeweiligen Komponenten sind in Tabelle 5.3 für alle Materialsysteme zusammengefasst.

5.2.1.1 Polaronen

Die Diskussion polaronischer Zustände ist Inhalt dieses Unterkapitels. Polaronische Zustände wurden von [McK12] in HfO_2 beschrieben. Dabei wird ein Elektron von seinem angestammten Platz entfernt und es bleibt ein Defektelektron zurück, das durch Relaxationsprozesse des Gitters stabilisiert wird und über wenige Gitterkonstanten lokalisiert ist.

Eine Anti-Resonanz, das sogenannte Fano-Profil, im Bereich des VB spiegelt deren Existenz wider [Mich13, Stä14]. Auch in den resPES-Daten (CIS-Messung bei -5,5eV, Abb. 4.8 unten) ist dieses Fano-Profil erkennbar. Die polaronischen Zustände existieren bereits unterhalb des VBM und erstrecken sich über die gesamte kovalente Bandlücke. Des Weiteren haben sie einen relativen Beitrag von 7% an den VB-Zuständen. Dieser Wert ergibt sich, indem das Minimum des auf das Intensitätsmaximum des VB (Abb. 4.8 schwarzer Pfeil) normierte CIS-Spektrum, aufgenommen bei -5,5eV, bestimmt wird.

Polaronen können in allen untersuchten Materialsystemen nachgewiesen werden. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrem relativen Anteil am VB, was in Tabelle 5.4 zusammengefasst ist. Ihr relativer Anteil reicht dabei von 7% beim ZnO-Einkristall bis 19% beim Ga_2O_3 -Einkristall. In allen untersuchten Materialien existieren diese Zustände bereits unterhalb des VBM, außer im Fall des SnO_2 -Einkristalls, wo diese erst ab dem VBM existent

Tab. 5.4: Anteil der polaronischen Zustände im VB der untersuchten Materialien.

Material	relativer Anteil
Einkristalle:	
ZnO	7%
Ga ₂ O ₃	19%
SnO ₂	17%
In ₂ O ₃	13%
Dünnschichten:	
GIZO	12%
SnO _x	13%

sind. Jedoch sind diese polaronischen Zustände in allen Materialien über die gesamte kovalente Bandlücke vorhanden.

5.2.1.2 *Charge Transfer-Band*

Die bereits oben erwähnten CT-Zustände sollen in diesem Abschnitt behandelt werden. Bei diesen CT-Zuständen wird ein Elektron aus den O2p-Zuständen in unbesetzte Metallzustände transferiert. Somit bildet sich ein, bedingt durch die Coulomb-Wechselwirkung, stark lokalisierter Zustand, weshalb er nicht mehr als Blochwellenfunktion angesehen werden kann [Rich14]. Sie haben durch die Coulomb-Wechselwirkung Beiträge bei höheren KE, als die ¹D-Komponente des O-KL₂₃L₂₃ Augers. Deshalb werden diese Zustände in den CIS-Daten in der Nähe des Einsatzes des Auger-Zerfalls (CIS-Messung bei -13,8eV in Abbildung 4.8 unten) gemessen. Das Verhalten von diesem Zerfallskanal (> 45°, Prozess nicht konstanter KE) unterscheidet sich vom eigentlichen Auger-Zerfall (45°, Prozess konstanter KE) und liegt mit einem Winkel von 67,5° vor. Dies entspricht einem 3-Loch-Endzustand [Rich14]. Aus dem FWHM-Wert, dieses CIS-Spektrums, welcher bei 4,1eV liegt, wird die Energie definiert, bei der lokalisierte Zustände von kovalenten CB-Zuständen separiert sind [Hae16]. Das bedeutet, dass die elektronische Bandlücke von ZnO 7,5eV beträgt und damit 4,1eV größer ist als die optische. Erst ab einer Energie von 7,5eV oberhalb des VBM liegen die kovalenten CB-Zustände vor. Zwischen diesen kovalenten CB-Zuständen und dem

VBM liegen ausschließlich Defektzustände vor. Der Unterschied zwischen optischer und elektronischer Bandlücke ergibt sich aus der Berücksichtigung von lokalisierten Defektzuständen in den *resPES*-Messungen. Die lokalisierten Zustände tragen nicht zu den kovalenten Bändern des VB und CB bei. In optischen Messungen werden Elektronen aus einem besetzten in einen unbesetzten Zustand angeregt. Eine Information, ob der unbesetzte Zustand lokalisiert oder delokalisiert ist, ist nur schwerlich aus diesen Messungen zu erhalten, weshalb sich die elektronische von der optischen Bandlücke unterscheidet.

Tab. 5.5: Winkel der CT-Zustände und die korrespondierenden Endzustände der untersuchten Materialien.

Material	Winkel	Endzustand [Rich14]
Einkristalle:		
ZnO	67,5°	3-Loch
Ga ₂ O ₃	67,5°	3-Loch
SnO ₂	79,25°	4-Loch
In ₂ O ₃	79,25°	4-Loch
Dünnschichten:		
GIZO	67,5°	3-Loch
SnO _x	79,25°	4-Loch

In allen untersuchten Systemen sind diese Defektzustände vorhanden. Es gibt jedoch Unterschiede im Winkel der Beiträge und somit den korrespondierenden Endzuständen, welche in Tabelle 5.5 für alle untersuchten Materialien gezeigt sind. Des Weiteren sind sowohl die Lage der Maxima der jeweiligen CIS-Spektren als auch die FWHM-Werte für jedes System unterschiedlich. Daraus ergibt sich auch eine elektronische Bandlücke, die sich von der optischen unterscheidet. Die Werte für die Lage der CT-Zustände, deren FWHM-Werte und die daraus folgende elektronische Bandlücke sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Aus Tabelle 5.6 ist ersichtlich, dass die Differenzen zwischen den optischen Bandlücken und den elektronischen Bandlücken mehrere eV betragen. Dabei liegt der größte Unterschied zwischen der optischen und der elektronischen Bandlücke beim ZnO-Einkristall mit 4,3eV und der geringste beim In₂O₃-Einkristall mit 2,3eV vor.

Tab. 5.6: Lage der CT-Zustände und FWHM-Werte sowie die elektronische und die optische Bandlücke (BL) der untersuchten Materialien.

Material	Lage (eV)	FWHM (eV)	elektr. BL (eV)	opt. BL (eV)
Einkristalle:				
ZnO	2,6	4,1	7,5	3,2 [Schu06]
Ga ₂ O ₃	1,8	3,3	8,2	4,9 [Gal10]
SnO ₂	1,0	2,9	6,6	3,5 [Gal14]
In ₂ O ₃	1,3	2,4	5,2	2,9 [Gal13]
Dünnschichten:				
GZO	2,5	3,9	6,6	> 3,0 [Yin08]
SnO _x	1,5	2,6	5,3	2,8 [Fort10]

5.2.2 M2p/M3d-resPES

Die resPES-Messung an der Zn2p-Absorptionskante des ZnO-Einkristalls ist der Inhalt dieses Diskussionspunktes.

Durch die detaillierte Analyse von Auger-Prozessen ist es möglich, Abweichungen von dem erwarteten Auger-Prozess (von Zn3d¹⁰ zu Zn3d⁸) zu identifizieren. Es ist in Abbildung 4.6, die den Zn-LMM Auger-Zerfall zeigt, ersichtlich, dass der erwartete 3d⁸-Endzustand, der durch den Auger-Zerfall aus dem 3d¹⁰-Zustand resultiert, vorhanden ist. Dies ist jedoch erst ab ca. 2eV oberhalb der E_F zu erkennen. Im Bereich der E_F zeigt sich ein davon abweichendes Verhalten, welches ebenfalls für Ga und GaP [Chi80], NiO [Fin99] und La_{2-x}Sr_xCuO₄ [Bro07] als Raman-ähnliches Verhalten beschrieben wird [Bro07]. Dabei handelt es sich um Prozesse, die unter konstanter Energie des Ausgangszustandes erkennbar sind. Dieses Verhalten ist ausschließlich an Systemen gemessen worden, bei denen bekannt ist, dass eine nicht vollständig geschlossene d-Schale (M3d oder M4d) in der Nähe des VB vorliegt. Das weist darauf hin, dass solche Konfigurationen anteilig im ZnO-Einkristall auftreten und diese zur elektronischen Struktur beitragen. Bei diesen Konfigurationen muss es sich um Zustände handeln, bei denen im Gegensatz zum erwarteten Zn3d¹⁰4s⁰-Grundzustand, die Zn3d-Zustände nicht vollständig, dafür jedoch die Zn4s- und Zn4p-Zustände teilweise besetzt sind. In aller Konsequenz bedeutet das, dass es anteilig Zn3d⁹4s¹- bzw. Zn3d⁸4s²-Mischzustände gibt, die zur elektronischen Struktur dieses

untersuchten Einkristalls beitragen. Das selbe Verhalten, wie an der Zn2p-Kante des ZnO-Einkristalls, ist auch an der Ga2p-Absorptionskante des Ga₂O₃-Einkristalls sowie an den Zn2p- und Ga2p-Kanten des GIZO-Dünnschichtfilms zu erkennen. Somit ist auch das Vorhandensein dieser oben erwähnten Mischzustände im Ga₂O₃-Einkristall und GIZO-Film gezeigt. Die resPES-Messungen sowohl an der In3d- als auch der Sn3d-Kante des In₂O₃-Einkristalls, der GIZO-Schicht und des SnO₂-Einkristalls zeigen ein anderes Verhalten. Bei diesen Messungen ist im Bereich der E_F keine oder nur eine geringe messbare Intensität vorhanden. Durch vorherige Studien an Indiumzinnoxid (ITO) und In₂O₃ ist bekannt, dass jedoch besetzte Zustände im Bereich der E_F existieren und dass diese In5s-Charakter aufweisen [Stä14]. Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind im Einklang mit denen der Arbeit von [Stä14], da in besetzte Zustände nicht angeregt werden kann. Die resPES-Messung an der Sn3d-Absorptionskante des SnO_x-Dünnschichtsystems unterscheidet sich deutlich von allen anderen bereits erwähnten resPES-Messungen. Dort liegt die Hauptabsorption im Bereich der E_F als Doppelpeak-Struktur vor, was im Abschnitt 5.5.2 weiter diskutiert wird.

5.2.3 *Partial density of states*

Die pDOS, auf die im Folgenden eingegangen wird, wurde experimentell mittels resPES-Messungen bestimmt. Dafür wurden die resPES-Daten über ihre Energien des Anfangszustandes integriert, um somit die pIY-Kurve zu erhalten. Diese wurden mit den gleichzeitig gemessenen elementspezifischen VB kombiniert und auf das Intensitätsmaximum des VB normiert. Somit ist es mittels resPES möglich, eine quantitative Information über die besetzten und unbesetzten Zustände zu erhalten. In Abbildung 4.8 ist zu erkennen, dass sich die VB, aufgenommen bei verschiedenen Anregungsenergien für die korrespondierenden Elemente, nicht signifikant unterscheiden. Auffällig ist, dass die Intensitäten der pIY-Daten, gemessen sowohl an der O1s- als auch an der Zn2p-Kante, ein Vielfaches der Intensität der VB betragen, wobei der angegebene Skalierungsfaktor zu berücksichtigen ist. Das ist insbesondere für die Daten an der O1s-Kante unerwartet, da nach [Rödl14]

das CB hauptsächlich aus Zuständen besteht, die Zinkcharakter aufweisen. Ebenfalls ist zu beobachten, dass sich die Zustandsdichten des VB und CB überschneiden, was auch nicht erwartet wurde.

Im Vergleich mit den anderen Materialsystemen ist ersichtlich, dass die Intensitäten der pIY-Spektren der O1s-Absorptionskanten für alle vergleichbar sind, wohingegen sich die Intensitäten der pIY-Spektren der Zn2p-, Ga2p-, Sn3d- bzw. In3d-Kante stark unterscheiden. Die verwendeten Skalierungsfaktoren sind für alle untersuchten Materialien in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Tab. 5.7: Übersicht der verwendeten Skalierungsfaktoren in den pIY-Spektren aller untersuchten Materialien.

Material	O1s	Zn2p	Ga2p	Sn3d	In3d
Einkristalle:					
ZnO	0,25	0,25	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,25	-	1	-	-
SnO ₂	0,25	-	-	5	-
In ₂ O ₃	0,25	-	-	-	10
Dünnschichten:					
GIZO	0,25	1	1	-	10
SnO _x	0,25	-	-	5	-

Aus Tabelle 5.7 ist ersichtlich, dass die Intensität der pIY-Daten aufgenommen an der O1s-Kante für alle Materialsysteme vergleichbar ist. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Intensitäten der pIY-Daten der M2p- bzw. M3d-Kanten erheblich. Es muss jedoch erwähnt werden, dass der Vergleich der Flächen pro eV, auf die im Abschnitt 5.4 eingegangen wird, belastbarer ist als der Vergleich der Skalierungsfaktoren.

5.2.4 Bandschema

Aus der experimentell bestimmten pDOS ist es möglich ein Bandschema zu erstellen. Dieses beinhaltet Informationen aus den *resPES*-Messungen, über die energetische Lage sowohl der kovalenten Zustände (VB und CB) als auch der intrinsischen Defekte, wie *configuration interaction* (CI)-, CT- und polaronische Zustände. Das Bandschema wird aus der pDOS-Darstellung ge-

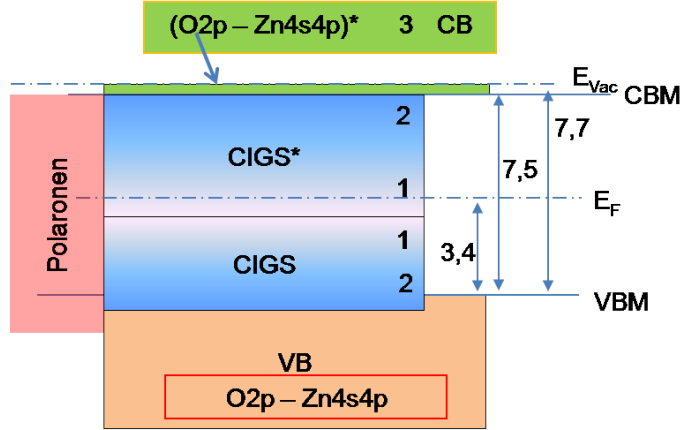


Abb. 5.1: Bandschema des ZnO-Einkristalls gewonnen aus den resPES-Messungen an den O1s- und Zn2p-Kanten.

wonnen, indem diese um 90° gegen den Uhrzeigersinn gedreht wurde. Die E_F wurde aus den PES-Daten der Rumpfniveaus festgelegt. Das Ionisationspotential wurde aus [Wal11] entnommen. Der Beginn der unbesetzten Zustände wurde durch die resPES-Messungen bestimmt. Die gemessenen Werte für den Abstand vom VBM zum CBM sowie die energetische Lage der CT-Zustände, welche den *configuration interaction gap states* (CIGS) (Abschnitt 5.3) zugerechnet werden müssen, wurden aus der CIS-Daten bei -13,8eV an der O1s-Kante des ZnO-Einkristalls (Abb. 4.8) entnommen. Die Lage der Polaronen wurde aus der CIS-Messung bei -5,5eV ermittelt. Die Lage der CIGS, sowie deren Einteilung und Kennzeichnung ist in Übereinstimmung mit Tabelle 5.8 und wurde aus der resPES-Messung an der Zn2p-Absorptionskante (Abb. 4.6) bestimmt. Die CIGS, welche im Abschnitt 5.3 ausführlich beschrieben werden, erstrecken sich über die gesamte kovalente Bandlücke. Dieses Bandschema verdeutlicht, dass eine Bandlücke, wie sie von intrinsischen Halbleitern bekannt ist, nicht existiert.

Aus den bisherigen Abschnitten dieser Diskussion kann geschlossen werden, dass das Bandschema für die anderen Materialien dem gezeigten des ZnO-Einkristalls gleicht, da alle beschriebenen Defektzustände in allen Systemen nachgewiesen werden konnten. Einzig und allein ihre energetische Lage unterscheidet sich.

5.3 Das *configuration interaction gap states*-Modell

Im Folgenden wird der neue Mechanismus vorgestellt, der die Beschreibung der bereits diskutierten Ergebnisse komplettiert und aufzeigt, welche Defektzustände eine hohe Leitfähigkeit ermöglichen und welche diese limitieren. Aus der bisherigen Diskussion wird ersichtlich, dass die elektronische Struktur der untersuchten Materialsysteme von Defektzuständen in der Bandlücke dominiert wird. Es sind besetzte Zustände zu erkennen, die sich bis zur E_F erstrecken. Ab dem Bereich der E_F und sogar darunter können in den resPES- und daraus gewonnenen pIY-Daten unbesetzte Zustände nachgewiesen werden. Diese unbesetzten Zustände im Bereich der E_F werden Defekten, den CIGS-Zuständen, zugeschrieben. Diese Beobachtung ist bedingt durch die CI-Wechselwirkung, die ein Öffnen der d-Schale nach sich zieht und d^9s^1 - bzw. d^8s^2 -Konfigurationen, welche zusätzlich zu dem erwarteten $d^{10}s^0$ -Grundzustand zur elektronischen Struktur beitragen. Diese offenen d-Schalen-Konfigurationen ermöglichen des Weiteren die Bildung von Sauerstoff-Metall CT-Zuständen, welche in besetzten und unbesetzten Sauerstoff-Metall-CT-Komplexen im Gap resultieren. Diese im Bereich der E_F liegenden Zustände müssen den CIGS zugeordnet werden. Das folgt aus der CI-Wechselwirkung und der Neigung, die geöffnete d-Schale wieder durch die Bildung eines CT-Komplexes zu schließen. Daraus folgt, dass die Defektzustände der d^8s^2 -Familie, welche im Bereich der E_F vorliegen, durch Bildung eines CT-Komplexes in d^9Ls^2 -Zustände übergehen und die daran anschließenden Zustände der d^9s^1 -Familie in $d^{10}Ls^1$ CT-Komplexen resultieren. Diese beschriebenen Zustände, sowohl die besetzten als auch die unbesetzten, der d^8s^2 - und d^9s^1 -Familien müssen als intrinsische Defekte angesehen werden. Mit resPES-Messungen aufgenommen an den O1s-Absorptionskanten und den daraus gewonnenen pIY, ist es möglich diese CIGS zu identifizieren, da sie O2p-Zustände vom VB in das CB transferieren. Die CIGS zeigen eine starke Absorptionsbande an der O1s-Kante im Bereich der E_F . Die Konfigurationen der Metallzustände sind in den detaillierten resPES-Untersuchungen an den Metall-Absorptionskanten zu erken-

nen, in denen sie als Abweichungen von der erwarteten $d^{10}s^0$ -Konfiguration im Bereich der E_F vorliegen. Einen Spezialfall bilden hierbei die CIGS im In_2O_3 und SnO_2 . In diesen liegen $4d-5s5p$ Zustände vor, bei denen die sp -Hybridisierung am schwächsten ausgeprägt ist, sodass die $4d^9L5s^2$ -Zustände fast keine Beiträge der $5p$ -Zustände aufweisen. Diese $4d^9L5s^2$ -Zustände zeigen in den pIY-Daten keine Absorption, da diese vollständig besetzt sind und optische Absorption in diese nicht möglich ist. Dieses Verhalten ist im Einklang mit der hohen Ladungsträgermobilität der SnO_2 - und In_2O_3 -Einkristalle. Im Unterschied dazu sind an den gemessenen $\text{Zn}2p$ - und $\text{Ga}2p$ -Absorptionskanten Signale im Bereich der E_F zu erkennen, da in diesen Fällen die $4s$ -Zustände mit den $4p$ -Zuständen im CB hybridisieren und damit diese Zustände nicht komplett besetzt sind, was die Ladungsträgermobilität einschränkt.

Tab. 5.8: Die korrespondierenden Konfigurationen, die für die Formation der CIGS verantwortlich sind: die CI-Familie, die delokalisierten und lokalisierten Zustände bedingt durch CI- und CT-Wechselwirkungen, und die Zustände, die aus der s - p -Hybridisierung resultieren. Die Kennzeichnung (1, 2, 3) erfolgt in Übereinstimmung mit Abbildung 5.1.

CI Familie	CI und CT	s - p Hybridisierung	Kennzeichnung
$d^{10}s^0$	-	-	3
d^9s^1	$d^{10}Ls^1$	$d^{10}L(sp)^1$	2
d^8s^2	d^9Ls^2	$d^9L(sp)^2$	1 / 1.2
-	-	$d^8L(sp)^3$	1.1

Bei der amorphen SnO_x -Dünnschicht, welche die geringste Ladungsträgermobilität aller untersuchten Materialsysteme aufweist, wird das Absorptionsspektrum aufgenommen an der $\text{Sn}3d$ -Kante von dem Signal im Bereich der E_F dominiert (Abb. 4.38 (a)). Es ist offensichtlich, dass es eine enge Beziehung zwischen der Besetzung der s -Zustände im d^9Ls^2 -Komplex und der Absorption im Bereich der E_F und somit der Ladungsträgermobilität gibt. Für kristalline Systeme ist die s - p -Hybridisierung schwächer ausgebildet und daher liegen die s -Zustände delokalisiert vor. Im Gegensatz dazu sind die s -Zustände in amorphen Systemen stark mit den p -Zuständen hybridisiert. Dies spiegelt sich in einer geringeren Ladungsträgermobilität wider. Dieser neue, in dieser Dissertation eingeführte Mechanismus, erklärt die hohe

Leitfähigkeit in TCO und dem GIZO-Dünnschichtfilm und wird mit seinen einzelnen Konfigurationen in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

5.4 Charge neutrality level

Im Folgenden wird aus den experimentell bestimmten pDOS-Daten der untersuchten Materialsysteme das *charge neutrality level* (CNL) bestimmt und mit der theoretischen Studie von [Rob13] verglichen. Dazu wurde die Formel 5.2 aus [Rob13] verwendet, um das CNL zu berechnen. In Tabelle 5.9 sind die gemessenen Flächen der VB- (N_{VB}) und CB-Zustände (N_{CB}) normiert auf eV sowie die daraus bestimmten CNL-Werte und die CNL-Werte aus [Rob13] zusammengefasst.

$$E_{CNL} = \frac{N_{VB}E_{CBM} + N_{CB}E_{VBM}}{N_{VB} + N_{CB}} \quad (5.2)$$

Tab. 5.9: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten CNL der untersuchten Materialsysteme mit denen von [Rob13] und Auflistung der dazu benutzten Flächeninhalte pro eV. Die Werte der CNL sind auf das VBM bezogen.

Material	VB-Fläche pro eV	CB-Fläche pro eV	exp. CNL (eV)	CNL (eV) [Rob13]
Einkristalle:				
ZnO	0,70	2,60	1,6	3,27
Ga ₂ O ₃	0,59	3,58	1,2	4,5
SnO ₂	0,48	3,20	0,9	4,1
In ₂ O ₃	0,68	3,35	0,9	3,3
Dünnschichten:				
GIZO	0,67	3,24	1,1	-
SnO _x	0,64	3,34	0,9	-

Aus Tabelle 5.9 ist ersichtlich, dass die experimentell bestimmten CNL von den theoretischen Berechnungen abweichen. Im Gegensatz zu [Rob13] liegt das CNL für alle untersuchten Materialsysteme nur ca. 1 bis 2eV oberhalb des VBM und nicht in der Nähe oder sogar oberhalb des CBM. Es zeigt sich, dass das CNL des ZnO-Einkristalls, mit einem Wert von 1,6eV, am weitesten vom VBM entfernt ist. Dieser Wert entspricht ca. der Hälfte des

Wertes von $\text{VBM}-E_F$. Dieser signifikante Unterschied zwischen experimentell bestimmten und theoretischen CNL-Werten zeigt erneut auf, dass es Defekte gibt, die die pDOS vom VB in das CB transferieren und die in theoretischen Arbeiten nicht berücksichtigt werden.

5.5 Vergleich von TCO-Einkristallen und AOS-Schichten

Als Abschluss der Diskussion dieser Dissertation werden sowohl das ternäre System GIZO mit seinen einkristallinen Konterparts als auch die Zinnoxid-systeme (SnO_2 und SnO_x) miteinander verglichen und Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten aufgezeigt.

Als Gemeinsamkeiten sind die beschriebenen polaronischen und CT-Zustände (Abschnitte 5.2.1.1 und 5.2.1.2) zu nennen. Des Weiteren konnten CI-Wechselwirkung bereits in allen untersuchten Materialsystemen nachgewiesen werden (Abschnitt 5.3). Alle Materialien zeigen auch kein Anzeichen für Sauerstoffleerstellen (Abschnitt 5.1). In allen Systemen ist die Signalintensität der Absorption an der O1s-Kante am stärksten und bei allen in der gleiche Größenordnung (Abschnitt 5.2.1). Das experimentell bestimmte CNL weicht von theoretischen Berechnungen ab und liegt nur ca. 1eV oberhalb des VBM (Abs. 5.4). Die elektronische Struktur kann für alle mit einem generellen Bandschema beschrieben werden, da sie für alle untersuchten Materialien mittels des eingeführten CIGS-Modells beschrieben werden kann (Abschnitte 5.2.4 und 5.3).

5.5.1 Vergleich der GIZO-Dünnschicht mit korrespondierenden Ga_2O_3 -, ZnO- und In_2O_3 -Einkristallen

In diesem Abschnitt werden die Absorptionsspektren des GIZO-Systems, aufgenommen an den Zn2p-, Ga2p- und In3d-Kanten mit denen der korre-

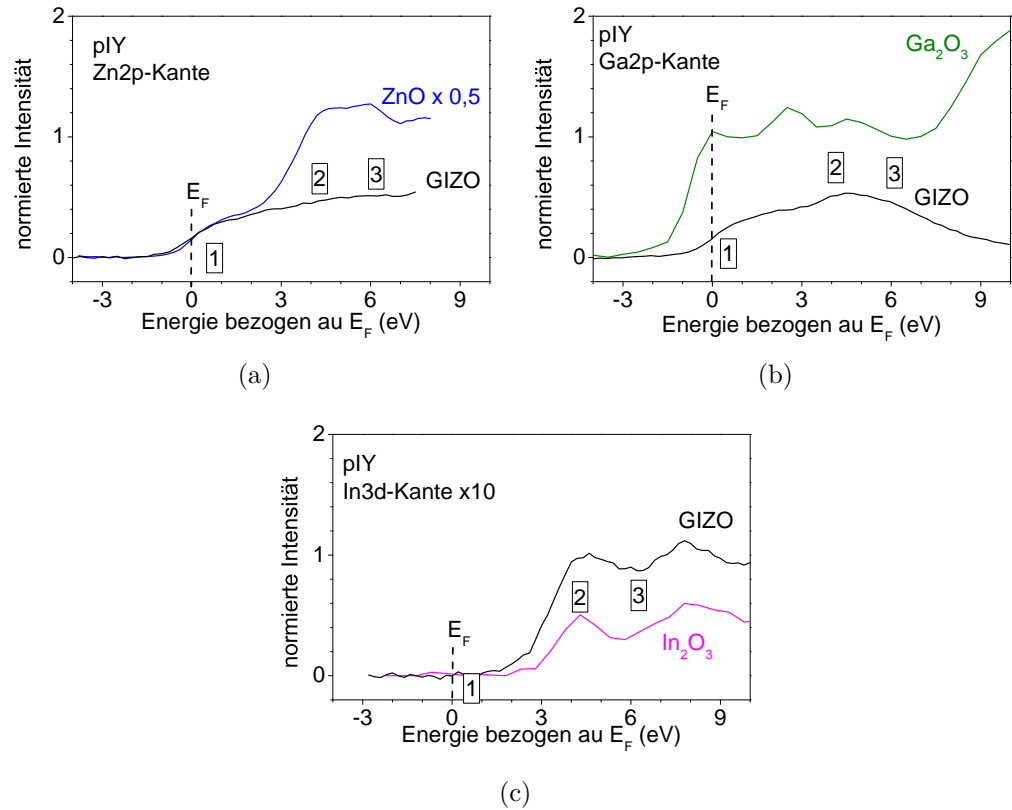


Abb. 5.2: pIY-Daten aufgenommen an den Zn2p- (ZnO-Einkristall blau, GIZO schwarz) (a), Ga2p- (Ga_2O_3 -Einkristall grün, GIZO schwarz) (b) und In3d-Absorptionskanten (In_2O_3 -Einkristall magenta, GIZO schwarz) (c). Die Kennzeichnung der Strukturen 1, 2 und 3 erfolgt in Übereinstimmung mit Tabelle 5.8.

spondierenden Daten der ZnO-, Ga_2O_3 - und In_2O_3 -Einkristalle verglichen. Die Abbildungen 5.2 (a), (b) und (c) zeigen den Vergleich der Absorptionsdaten (pIY) an den Zn2p-, Ga2p- bzw. In3d-Absorptionskanten des GIZO-Films mit den korrespondierenden Einkristallen. Für die jeweiligen Absorptionsspektren (Ga2p-, Zn2p- und In3d-Kante) ist ein vergleichbares Verhalten der resPES-Daten des GIZO-Systems und der der ZnO-, Ga_2O_3 - und In_2O_3 -Einkristalle erkennbar. Daraus folgt, dass im GIZO-System die d^{8s^2} -Zustände an der In3d-Kante nicht beobachtet werden (Struktur 1 in Abb. 5.2 (c)), jedoch an den Zn2p- und Ga2p-Kanten ((Struktur 1 in Abb. 5.2 (a) und (b))) vorhanden sind. Dieses Ergebnis erklärt, warum die Ladungsträgermobilität in dem GIZO-Dünnschichtsystem annähernd an die

der Einkristalle reicht, da die delokalisierten d^8s^2 -Zustände ebenfalls im GIZO existieren und die Intensität der lokalisierten Zustände nur gering vorhanden ist. Dieses Zusammenspiel von delokalisierten und lokalisierten Zuständen ermöglicht die hohe Ladungsträgermobilität in diesen ternären Systemen.

5.5.2 Vergleich SnO_x -Dünnschicht mit SnO_2 -Einkristall

Im Folgenden werden die an der Sn3d-Kante aufgenommenen spektralen Merkmale der XAS- und resPES-Daten diskutiert. Der direkte Vergleich (Abbildung 5.3) zeigt die Unterschiede am deutlichsten auf. Es ist ersichtlich, dass die Hauptabsorption an der Sn3d-Absorptionskante des SnO_x -Films direkt im Bereich der E_F liegt. Im Gegensatz dazu ist beim SnO_2 -Einkristall in diesem Bereich nur eine geringe Intensität nachweisbar. In den resPES-Daten beider Systeme, der amorphen Schicht (vgl. Abb. 4.40, roter Pfeil) und des Einkristalls (Abb. 4.21, roter Pfeil), sind Abweichungen vom erwarteten $\text{Sn}4d^8$ -Endzustand zu erkennen. Es ergeben sich signifikante Intensitätsunterschiede in den pIY- und VB-Daten, welche in Abbildung 5.3 mit roten Pfeilen hervorgehoben wurden. Die CI-Wechselwirkung existiert in beiden Systemen, jedoch gibt es Unterschiede in der Hybridisierung der einzelnen CIGS. In der einkristallinen Phase liegen die $4d^95s^1$ -Zustände (2 in Abb. 5.3) delokalisiert vor, welche erst durch Bildung eines CT-Komplexes und somit von $4d^{10}5s^1$ -Zuständen lokalisieren. Diese Zustände haben wieder eine geschlossene d-Schale und können als stabilste Konfiguration angesehen werden. Der Bereich um die E_F , wo für die resPES-Daten des SnO_2 -Einkristalls nur eine geringe Absorption vorliegt, wird den $4d^85s^2$ -Zuständen (Struktur 1 in Abb. 5.3) zugeschrieben. Die geringe Intensität dieser Absorption folgt daraus, dass die $4d^8s^2$ -Zustände besetzt sind. Im amorphen SnO_x -System ist die Hybridisierung zwischen den kovalenten O2p- und Sn5s-Zuständen abgeschwächt. Da jedoch die CT-Wechselwirkung unverändert bleibt, überwiegen in diesem Fall die ionischen Beiträge. Des Weiteren nimmt die Wechselwirkung zwischen den Sn5s- und den unbesetzten Sn5p-Zuständen zu. Das stark lokalisierte Verhalten der d^8 -Familie

(vgl. Tabelle 5.8) wird Beiträgen von Sn5p-Zuständen, welche lokalisierte Sn5s5p-Hybridzustände im CB bilden, zugeschrieben. Diese werden stabilisiert durch die Bildung von $4d^9L5(sp)^2$ - (1.2 in Abb. 5.3) bzw. $4d^{10}L5(sp)^1$ -Komplexen (2 in Abb. 5.3). Für diese lokalisierten Zustände nimmt die Intensität in den XAS-Daten zu, da die Sn5s-Zustände nicht mehr voll besetzt sind. Darüber hinaus gibt es für die SnO_x -Daten im Bereich der E_F eine Doppelpeak-Struktur, die auf $4d^75(sp)^3$ -Zustände (1.1 in Abb. 5.3) hindeuten. Diese Annahme wird außerdem durch die Beobachtung unterstützt, dass in Abbildung 4.40 die Intensität an der M^4 -Kante höher ist, als an der M^5 -Kante. Dies lässt sich mit der Spin-Auswahlregel erklären, da diese die Absorption eines *Spin-down*-Elektrons in einen halb gefüllten Zustand favorisiert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der unbesetzte Zustand, der durch ein photo-angeregtes Elektron besetzt wird, bereits halb gefüllt ist. Dieser Fakt bringt dann die Spin-Auswahlregel zum Tragen. Diese zeigt auf, dass eine *Spin-down*-Anregung an der $Sn3d_{3/2}$ -Absorptionskante bevorzugter ist, als eine *Spin-up*-Anregung an der $Sn3d_{5/2}$ -Absorptionskante. Daraus folgt, dass die Intensität der Absorption an der $Sn3d_{5/2}$ -geringer ist als an der $Sn3d_{3/2}$ -Kante und dass der Grundzustand eine ungeradzahlige Besetzung aufweist. Das bedeutet für das amorphe SnO_x -Dünnschichtsystem, dass $Sn4d^7Sn5(sp)^3$ -Zustände, welche mit CT-Zuständen in $Sn4d^8LSn5(sp)^3$ -Komplexe übergehen, zum Grundzustand beitragen. Diese sind in Übereinstimmung mit Tabelle 5.8. Daraus folgt, dass die Existenz von $Sn4d^8LSn5(sp)^3$ -Komplexen auf Grund ihrer starken Lokalisierung die Ladungsträgermobilität in dem SnO_x -Dünnschichtfilm hemmen. Wohingegen die fehlende sp-Hybridisierung im SnO_2 -Einkristall die Bildung von delokalisierten $4d^85s^2$ -Zuständen und damit eine hohe Ladungsträgermobilität ermöglicht.

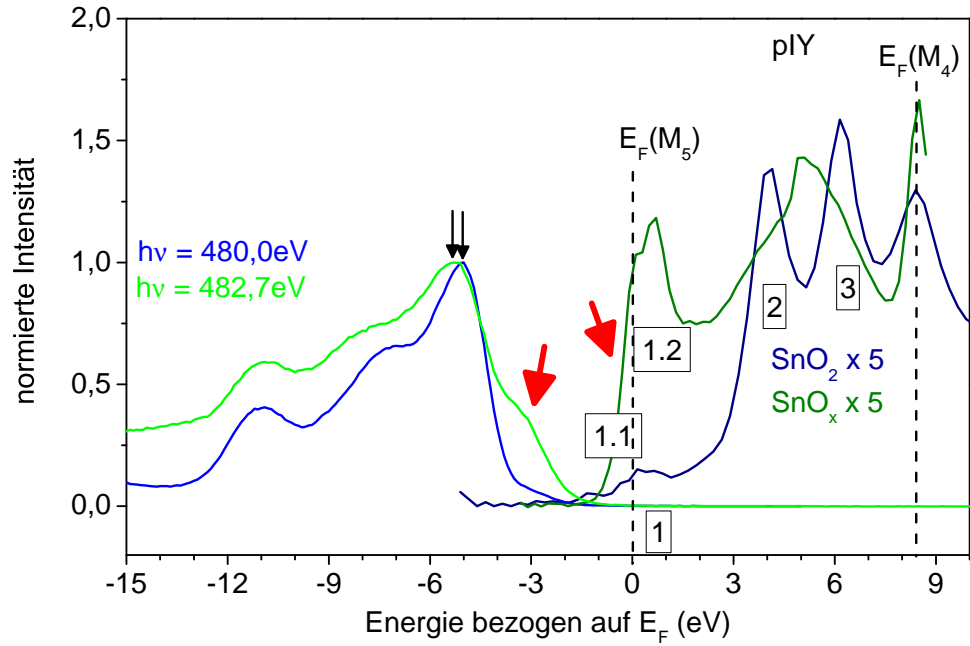


Abb. 5.3: Vergleich der pDOS-Daten des SnO_2 -Einkristalls mit denen des SnO_x -Films. Die Daten sind auf das jeweilige Intensitätsmaximum des VB normiert (schwarze Pfeile). Die Skalierungsfaktoren von 5 wurden für die pIY-Daten beider Materialsysteme verwendet. Die Kennzeichnungen 1.1, 1.2, 1, 2 und 3 erfolgten in Übereinstimmung mit Tabelle 5.8.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf dem photoelektronenspektroskopischen Vergleich von transparenten leitfähigen Metalloxideinkristallen und amorphen oxidischen Dünnschichtsystemen.

Dazu wurden sowohl ZnO-, Ga₂O₃-, SnO₂- und In₂O₃-Einkristalle, als auch GIZO- und SnO_x-Dünnschichtfilme mit den Methoden der PES, XAS und resPES untersucht.

Durch den direkten Vergleich wurde gezeigt, dass sich die elektronische Struktur aller untersuchten Materialsysteme stark ähnelt und dass sie von intrinsischen Defekten dominiert wird. Ferner wurde aufgeführt, dass es sich bei diesen intrinsischen Defekten um Polaronen, CT-Zustände und CIGS handelt. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Mechanismus eingeführt, der aufzeigt, dass erst die Öffnung der 3d/4d-Schale und Bildung von delokalisierten d⁸s²- bzw. d⁹s¹-Zuständen und im Weiteren durch die Bildung von d⁹LS²- bzw. d¹⁰LS¹-CT-Komplexen die hohe Leitfähigkeit, welche in allen untersuchten Einkristallen beobachtet wird, ermöglicht. Durch eine weitere Hybridisierung zu d⁸(sp)²- bzw. d⁹(sp)¹ mit den korrespondierenden CT-Komplexen erfolgt eine Lokalisierung dieser Zustände, welche die Leitfähigkeit einschränkt. Beiträge dieser wurden für die ZnO- und Ga₂O₃-Einkristalle nachgewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine höhere Leitfähigkeit erreicht wird, wenn keine s-p-Hybridisierung vorliegt.

Durch den Vergleich der Dünnschichtsysteme mit ihren korrespondierenden Einkristallen konnte gezeigt werden, dass die elektronische Struktur des GIZO-Films der der jeweiligen Einkristalle sehr ähnelt, wohingegen

die elektronischen Strukturen des SnO_x -Dünnschichtsystems und des SnO_2 -Einkristalls signifikante Unterschiede aufweisen. Die elektronische Struktur des GIZO-Films hat eher kristallinen als amorphen Charakter. Im Gegensatz dazu zeigt sich der SnO_x -Film als amorph. Die Unterschiede in der elektronischen Struktur wurden auf die stärkere Lokalisierung im amorphen System zurückgeführt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass es in amorphen Systemen zusätzlich Zustände gibt, die sogar eine $d^7(sp)^3$ -Konfiguration aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass insbesondere die resPES-Methode geeignet ist, um die elektronische Struktur von oxidischen Systemen zu untersuchen und darin involvierte Defekte zu identifizieren. Dieses Verfahren wurde an unserem Lehrstuhl bereits zur Identifikation von Polaronen, CT-Zuständen und Exzitonen in organischen und oxidischen Systemen verwendet.

Als Ausblick lässt sich noch anführen, dass die beobachteten Satellitenstrukturen in den Ga2p- und Zn2p-Rumpfniveaus und den resPES-Messungen an den Zn2p- und Ga2p-Absorptionskanten weiter untersucht werden müssen. Des Weiteren steht noch eine detaillierte Untersuchung der 3p/4p-Absorptionskanten aus.

Kapitel 7

Anhang

In Vorbereitung auf diese Dissertation wurden zwei weitere Darstellungsformen für die resPES-Messungen ausgearbeitet. Die erste ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Dabei wurde die kinetische Energie an der Ordinate abgetragen. Somit ist es möglich die KE der Auger-Zerfälle direkt abzulesen. Die zweite Darstellungsvariante ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Es handelt sich dabei um die eindimensionale 2. Ableitung der resPES-Messungen aus Abbildung 4.6. Diese Methode ist ursprünglich aus der winkelaufgelösten PES bekannt. Damit ist es möglich Strukturen deutlicher darzustellen. Angewendet auf die resPES-Daten zeigen sich die Strukturen des Auger-Prozesses noch ausgeprägter. Ebenfalls der zusätzliche Auger-Prozess, der um 15eV zu höheren KE verschoben ist und die Strukturen im Bereich der E_F sind deutlicher zu erkennen.

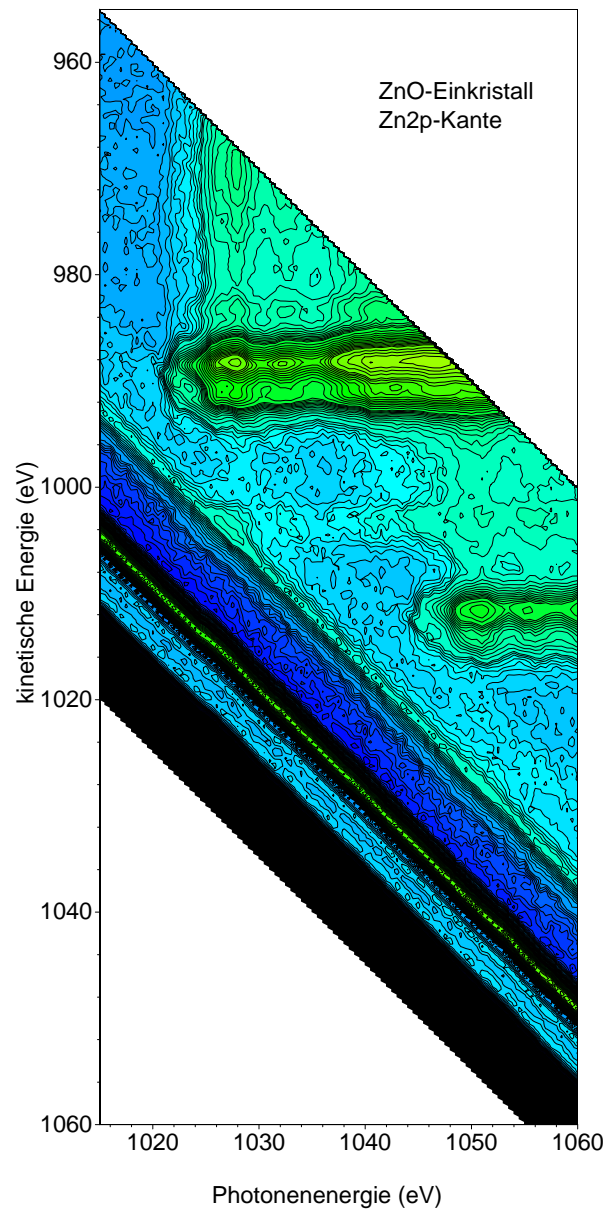


Abb. 7.1: Die resPES-Messung an der Zn2p-Kante des ZnO-Einkristalls (siehe Abbildung 4.6) in der kinetischen Energiedarstellung.

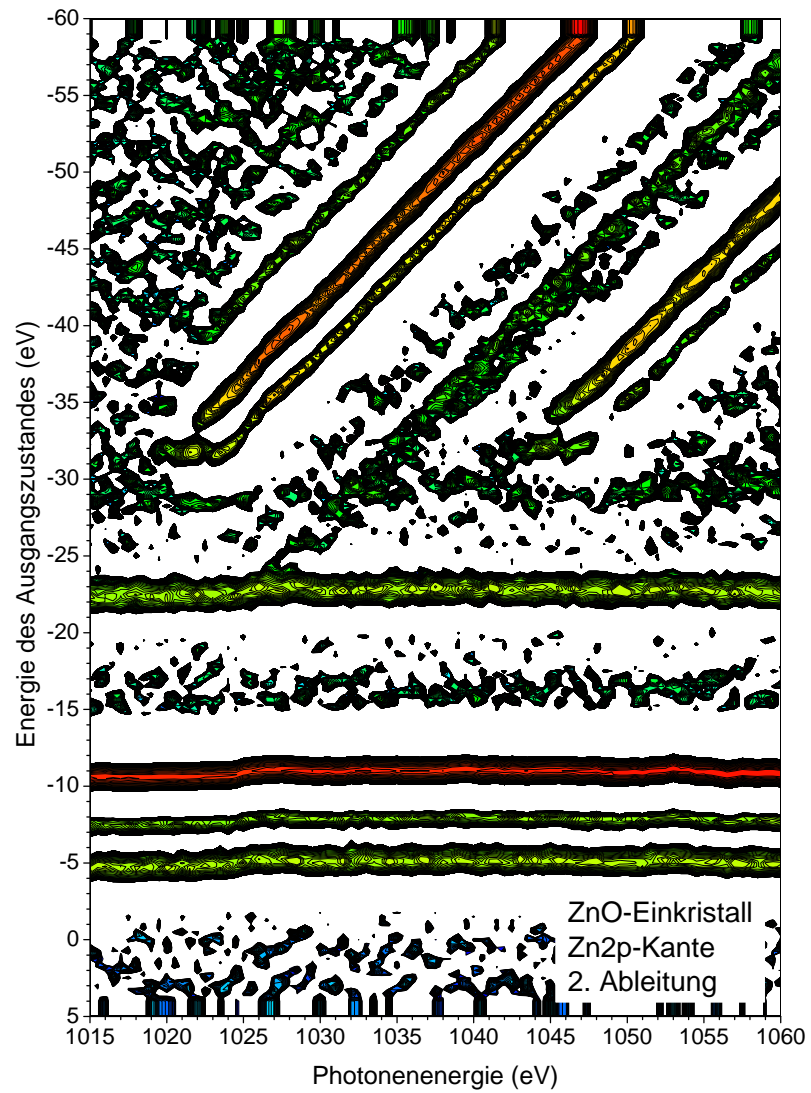


Abb. 7.2: 2. Ableitung der resPES-Messung an der Zn2p-Kante des ZnO-Einkristalls (siehe Abbildung 4.6).

Tabellenverzeichnis

3.1	Untersuchte Materialien, deren Ladungsträgerkonzentration ($n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$), Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$) und $\phi_B \text{ (eV)}$	13
3.2	Untersuchte Einkristalle und deren Struktur	14
4.1	Übersicht aller Materialien und an ihnen durchgeführte Messungen.	26
4.2	Relative Lage der Satelliten und das Verhältnis der Satelliten, von der $2p_{3/2}$ - zur $2p_{1/2}$ -Komponente, des $\text{Zn}2p$ -Rumpfniveaus.	30
4.3	Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des ZnO -Einkristalls.	30
4.4	Relative Lage der Satelliten und das Verhältnis der Satelliten, von der $2p_{3/2}$ - zur $2p_{1/2}$ -Komponente, des $\text{Ga}2p$ -Rumpfniveaus.	41
4.5	Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des Ga_3O_3 -Einkristalls.	41
4.6	Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des SnO_2 -Einkristalls.	51
4.7	Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des In_3O_3 -Einkristalls.	60
4.8	Metall-Sauerstoff-Bindungen und deren Anteile im GIZO.	70
4.9	Lage und FWHM der gemessenen $\text{Ga}2p$ -, $\text{Zn}2p$ - und $\text{In}3d$ -Rumpfniveaus des GIZO-Films.	70

4.10	Lage und FWHM der gemessenen Rumpfniveaus des SnO_x Films.	79
5.1	Verwendete Werte der Fläche unter den Rumpfniveaus, des Wirkungsquerschnitts (WQ), der KE der Elektronen und der Linsentransferfunktion (TF) für die Bestimmung der Sauerstoff-zu-Metall Verhältnisse.	87
5.2	Untersuchte Materialien, deren ermitteltes Elementeverhältnis sowie die zugehörigen Stöchiometrien	88
5.3	KE der O-KLL Augers aus den resPES-Messungen an der O1s-Kante der untersuchten Materialien	89
5.4	Anteil der polaronischen Zustände im VB der untersuchten Materialien.	91
5.5	Winkel der CT-Zustände und die korrespondierenden Endzustände der untersuchten Materialien.	92
5.6	Lage der CT-Zustände und FWHM-Werte sowie die elektronische und die optische Bandlücke (BL) der untersuchten Materialien.	93
5.7	Übersicht der verwendeten Skalierungsfaktoren in den pIY-Spektren aller untersuchten Materialien.	95
5.8	Die korrespondierenden Konfigurationen, die für die Formation der CIGS verantwortlich sind: die CI-Familie, die delokalisierten und lokalisierten Zustände bedingt durch CI- und CT-Wechselwirkungen, und die Zustände, die aus der s-p-Hybridisierung resultieren. Die Kennzeichnung (1, 2, 3) erfolgt in Übereinstimmung mit Abbildung 5.1.	98
5.9	Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten CNL der untersuchten Materialsysteme mit denen von [Rob13] und Auflistung der dazu benutzten Flächeninhalte pro eV. Die Werte der CNL sind auf das VBM bezogen.	99

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verschiedene Zusammensetzungen des GIZO	2
2.1	schematische Darstellung des Sekundärelektronenuntergrundes	8
2.2	schematische Darstellung der resPES-Daten	11
3.1	Kristallstruktur ZnO	15
3.2	Bandstruktur und pDOS von ZnO	17
3.3	Kristallstruktur SnO ₂	20
3.4	Kristallstruktur In ₂ O ₃	22
4.1	Übersichts- und VB-Spektrum des ZnO-Einkristalls	28
4.2	VB- und O1s-Spektrum des ZnO-Einkristalls	29
4.3	Zn2p-Rumpfniveau des ZnO-Einkristalls	30
4.4	XAS-Messungen des ZnO-Einkristalls	31
4.5	resPES-Daten von ZnO bei O-Resonanz	33
4.6	resPES-Daten von ZnO bei Zn2p-Resonanz	35
4.7	Detaillierte Darstellung des resPES-Signals um die Zn2p-Kante	36
4.8	pDOS von ZnO	37
4.9	Übersichts- und VB-Spektrum des Ga ₂ O ₃ -Einkristalls	39
4.10	VB- und O1s-Spektrum des Ga ₂ O ₃ -Einkristalls	40
4.11	Ga2p-Rumpfniveaus des Ga ₂ O ₃ -Einkristalls	41
4.12	XAS-Messungen des Ga ₂ O ₃ -Einkristalls	42

4.13 resPES Daten von Ga_2O_3 bei O-Resonanz	44
4.14 resPES-Daten von Ga_2O_3 bei Ga2p-Resonanz	45
4.15 detaillierte Darstellung des resPES-Signals um die Ga2p-Kante	47
4.16 pDOS von Ga_2O_3	48
4.17 Übersichts- und VB-Spektrum des SnO_2 -Einkristalls.	49
4.18 VB-, O1s- und das Sn3d-Rumpfniveau von SnO_2	50
4.19 XAS-Messungen des SnO_2 -Einkristalls	52
4.20 resPES-Daten von SnO_2 bei O-Resonanz	54
4.21 Darstellung des resPES-Signals um die Sn3d-Kante	55
4.22 pDOS von SnO_2	56
4.23 Übersichts- und VB-Spektrum von In_2O_3	59
4.24 O1s- und In3d-Rumpfniveau von In_2O_3	59
4.25 XAS-Messungen am In_2O_3 -Einkristalls	60
4.26 resPES-Daten am In_2O_3 bei O-Resonanz	62
4.27 resPES-Daten von In_2O_3 bei In-Resonanz	64
4.28 detaillierte Darstellung der resPES-Daten von In_2O_3 bei In- Resonanz	65
4.29 pDOS von In_2O_3	66
4.30 Übersichts- und das VB-Spektrum des GIZO-Films.	68
4.31 VB-, O1s-, Ga2p-, Zn2p- und In3d-Spektrum des GIZO.	69
4.32 XAS-Messungen an GIZO	71
4.33 resPES-Daten von GIZO bei O-Resonanz	74
4.34 resPES-Messungen an GIZO	75
4.35 pDOS von GIZO	76
4.36 Übersichts- und VB-Spektrum des SnO_x -Films.	77
4.37 VB-, O1s- und Sn3d-Spektrum des SnO_x -Films	78

4.38	XAS-Messungen des SnO_x -Films	80
4.39	resPES-Daten von SnO_x bei O-Resonanz	82
4.40	resPES-Daten an der Sn3d-Kante des SnO_x	83
4.41	pDOS von SnO_x	84
5.1	Bandschema von ZnO	96
5.2	Vergleich der pIY-Daten von GIZO mit ZnO, Ga_2O_3 und In_2O_3	101
5.3	Vergleich der pIY-Daten von SnO_2 und SnO_x	104
7.1	resPES-Messung an der Zn2p-Kante des ZnO in der kineti- schen Energiedarstellung	108
7.2	2. Ableitung der resPES-Messung an der Zn2p-Kante des ZnO	109

Literaturverzeichnis

- [Akg13] F. A. Akgul, C. Gumus, A. O. Er, A. H. Farha, G. Akgul, Y.Ufuktepe, L. Zhi; Journal of alloys and compounds 50 (2013) 579.
- [Bar08] P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, E. Fortunato; Electrochemical and Solid-State Letters, 11 (9) H248-H251 (2008).
- [Bar09] P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, E. Fortunato; Journal of The Electrochemical Society, 156H161-H168 (2009).
- [Bär06] M. Bär, J. Reichardt, I. Sieber, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauer-mann, S. Sokoll, M. C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, T. P. Niesen, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 023710 (2006).
- [Bat01] D.R. Batchelor, R. Follath, D. Schmeißer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 467–468 (2001) 470–473.
- [Bro07] G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, C. Dallera, A. Tagliaferri, and L. Braicovich: PHYSICAL REVIEW B 76, 085116 (2007).
- [Chi80] T. -C. Chiang and D. E. Eastman: PHYSICAL REVIEW B21 (1980) 3513.
- [Cho09] D. Cho, J. Song, C. S. Hwang, W. S. Choi, T.W. Noh, J.-Y. Kim, H. Lee, B. Park, S. Cho, S. Oh, J. H. Jeong, J. K. Jeong, Y. Mo: Thin Solid Films 518 (2009) 1079–1081.
- [Cla11] S. J. Clark, J. Robertson;Phys. Status Solidi B 248, No. 3, 537–546 (2011) / DOI 10.1002/pssb.201046110
- [Cle01] B. Cleff, W. Mehlhorn; J. Phys. B: at. Mol. Phys. 7 (2001) 593–604.
- [Don04] C. L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C. L. Chang, and J.-H. Guo: PHYSICAL RE-

- VIEW B 70, 195325 (2004).
- [Far14] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, J. J. Mudd, D. O. Scanlon, G. W. Watson, O. Bierwagen, M. E. White, J. S. Speck, and C. F. McConville: PHYSICAL REVIEW B 90, 155413 (2014).
- [Fin99] M. Finazzi and N. Brookes, F. de Groot: Phys. Rev. B 59, 9933 (1999).
- [Fort10] E. Fortunato, R. Barros, P. Barquinha, V. Figueiredo, S. K. Park, C. Hwang and R. Martins: Transparent p-type SnO_x thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing Appl. Phys. Lett. 97, 052105 (2010); doi: 10.1063/1.3469939.
- [Gal10] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützm, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari; Cryst. Res. Technol. 45, No. 12, 1229 – 1236 (2010) / DOI 10.1002/crat.201000341.
- [Gal13] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari; Journal of Crystal Growth 362 (2013) 349–352.
- [Gal14] Z. Galazka, R. Uecker, D. Klimm, K. Irmischer, M. Pietsch, R. Schewski, M. Albrecht, A. Kwasniewski, S. Ganschow, D. Schulz, C. Gungushev, R. Bertram, M. Bickermann, R. Fornari; Phys. Status Solidi A 211, No. 1, 66–73 (2014) / DOI 10.1002/pssa.201330020.
- [Gla09] P. Glatzel, M. Sikora, M. Fernandez-Garcia; Eur. Phys. J.-Spec. Top. 169 (2009) 207-214.
- [Gel60] S. Geller; The Journal of Chemical Physics 33, 676 (1960); doi: 10.1063/1.1731237.
- [Hae14] J. Haeberle, M. Richter, Z. Galazka, C. Janowitz, D. Schmeißer, Resonant photoemission at the O1s threshold to characterize In 2 O 3 single crystals, Thin Solid Films 555 (2014) 53–56.
- [Hae16] J. Haeberle, S. Machulik, C. Janowitz, R. Manzke, D. Gaspar, P. Barquinha, D. Schmeißer; Gap states in the Electronic Structure of SnO₂

- single crystals and amorphous SnO_x thin films; *Journal of Applied Physics* 120 (2016) 105101.
- [Han12] D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, *Journal of Cheminformatics* 2012, 4:17.
- [Kam10] T. Kamiya, H. Hosono; *NPG Asia Mater.* 2(1) 15–22 (2010); doi: 10.1038/asiamat.2010.5.
- [Kin09] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, C. F. McConville; *PHYSICAL REVIEW B* 79, 205211 (2009).
- [Kli08] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Fornari, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 3009– 3013.
- [Koo34] T. Koopmans; *Physica* 1 (1934) 104–113.
- [Köv95] L. Köver, Zs. Kovasc, R. Sanjines, G. Moretti, I. Cserny, G. Margaritondo, J. Palinkas, H. Adachi: *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, VOL. 23, 461-466 (1995).
- [Lim09] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, and Ch. G. Van de Walle; *PHYSICAL REVIEW B* 80, 193202 (2009).
- [Mou95] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben; *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data*; Physical Electronics; Auflage: Reissue (Februar 1995); ISBN-10: 096481241X; ISBN-13: 978-0964812413.
- [McK12] K. P. McKenna, M. J. Wolf, A. L. Shluger, S. Lany, A. Zunger; *PRL* 108, 116403 (2012).
- [Mich12] M. Michling, D. Schmeißer: *IOP C. Ser. Mater. Sci. Eng.* 34 012002 (2012).
- [Mich13] M. Michling: *Spektroskopische Untersuchungen an organischen Materialien und Metalloxiden*, [urn:nbn:de:kobv:co1-opus-29014], Doktorarbeit, Cottbus (2013).

- [Nie93] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, VCH-Verlag, Weinheim (1993).
- [Nom04] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono; Nature 432 (2004) 488.
- [Par02] C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei; PHYSICAL REVIEW B 66, 073202 (2002).
- [Rich12] M. Richter, D. Friedrich, D. Schmeißer: BioNanoScience 2 59 (2012).
- [Rich14] M. Richter: Excitons and Polarons in resonant Auger decay processes, [urn:nbn:de:kobv:co1-opus-29816], Doktorarbeit, Cottbus (2014).
- [Rob13] J. Robertson; J. Vac. Sci. Technol. A 31, 050821 (2013); doi: 10.1116/1.4818426.
- [Rödl14] C. Rödl, A. Schleife, Phys. Status Solidi A 211, No. 1, 74–81 (2014) / DOI 10.1002/pssa.201330181.
- [Schm12] S. Schmidt, D. Schmeißer, Solid State Ionics 225 737 (2012).
- [Schm05] Schmeißer D, Hoffmann P and Beuckert G, in: Zschech E, Whelan C and Mikolajick T (Eds.): Materials for Information Technology, Devices, Interconnects and Packaging, Springer, London, 449-460 (2005).
- [Schm14] D. Schmeißer, J. Haeberle, P. Barquinha, D. Gaspar, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato; Electronic structure of amorphous ZnO films; Phys. Status Solidi C 11, No. 9, 1476– 1480 (2014).
- [Schm16] D. Schmeißer, J. Haeberle; Thin Solid Films 603 (2016) 206-211.
- [Schu06] D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, M. Neubert, M. RoXberg, M. Schmidbauer, R. Fornari; J. Crystal Growth 296 (2006) 27.
- [Sie75] H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve; Chem. Phys. Lett. 35 (1975) 330–335
- [Sin08] A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, C. G. Van de Walle; PRL 101, 055502 (2008)
- [Stä14] M. Städter: Untersuchungen zu Fanoresonanzen in der resonanten Photoelektronenspektroskopie, [urn:nbn:de:kobv:co1-opus4-31860], Dok-

- torarbeit, Cottbus (2014).
- [Ste16] S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, A. E. Romanov; Rev. Adv. Mater. Sci. 44 (2016) 63-86.
- [Sto96] J. Stöhr; NEXAFS Spectroscopy; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1996), ISBN: 3-540-54422-4.
- [Umb84] E. Umbach, Z. Hussain; Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 457–460.
- [Wal11] A. Walsh, C. R. A. Catlow, M. Miskufova, A. A. Sokol; J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 334217.
- [Wan04] Z. L. Wang; J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R829–R858.
- [Yeh85] J.J. Yeh, I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables 32 1 (1985).
- [Yin08] H. Yin, S. Kim, H. Lim, Y. Min, C. J. Kim, I. Song, J. Park, S. Kim, A. Tikhonovsky, J. Hyun, Y. Park; IEEE Transactions on Electron Devices (Volume:55 , Issue: 8), 2071 - 2077 (2008)
- [YU14] E. K.-H. Yu, S. Jun, D. H. Kim, J. Kanicki; Journal of Applied Physics 116, 154505 (2014); doi: 10.1063/1.4898567

Abkürzungsverzeichnis

AOS *amorphous oxidic semiconductors*

ASAM *Analytical Spectroscopy And Microscopy*

BE Bindungsenergie

Bessy Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung

CB Leitungsband

CBM Leitungsbandminimum

CFS *constant final state*

CI *configuration interaction*

CIGS *configuration interaction gap states*

CIS *constant initial state*

CNL *charge neutrality level*

CT *Charge-Transfer*

CVT *chemical vapor transport*

E_F Fermienergie

FWHM Halbwertsbreite

IKZ Leibniz-Institut für Kristallzüchtung Berlin/Adlershof

ITO Indiumzinnoxid

KE kinetische Energie

oB optische Bandlücke

pDOS *partial density of states*

PES Photoelektronenspektroskopie

pIY *partial integrated Yield*

PE Photonenenergie

resPES resonante Photoelektronenspektroskopie

TCO *transparent conducting oxides*

TF Linsentransferfunktion des Analysators

TEY *Total Electron Yield*

UHV *ultra high vacuum*

UV-Vis UV-VIS-Spektroskopie

VB Valenzband

VBM Valenzbandmaximum

WQ Wirkungsquerschnitt

XAS *X-Ray Absorption Spectroscopy*

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

Ellipsometric and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al_2O_3 -films; J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer, Beilstein Journal of Nanotechnology 4 (2013) 732-742.

Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize In_2O_3 single crystals; J. Haeberle, M. Richter, Z. Galazka, C. Janowitz, D. Schmeißer; Thin Solid Films 555 (2014) 53-56.

PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten für die Passivierung von Solarzellen; K. Henkel, M. Tallarida, J. Haeberle, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, D. Schmeißer in B. K. Glück, S. Schmidt, E. Stein, J.-U. Raschke, H. Richter (Hrsg.): Tagungsband Photovoltaik-Meeting: Anwendungen-Qualität-Perspektiven, pp. 7-14, Senftenberg, Germany, 16.04.2014.

Electronic structure and intrinsic defect states in amorphous ZnO films; D. Schmeißer, J. Haeberle, P. Barquinha, D. Gaspar, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato; Physica Status Solidi C 11 (2014) 1476-1480.

Spin State and Satellite Structures of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as determined by Resonant Photoelectron Spectroscopy; D. Schmeißer, J. Haeberle, M. Richter, P. Brazda; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 364 (2015) 127-131.

DNA Assisted β -phase Nucleation and Alignment of Molecular Dipoles in PVDF film: A Realization of Self-poled Bio-inspired Flexible Polymer Nanogenerator for Portable Electronic Devices; A. Tamang; S. Ghosh; S. Garain; Md. M. Alam; J. Haeberle; K. Henkel; D.

Schmeißer; D. Mandal; ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015) 16143-16147.

Intrinsic localized gap states in Indium-Gallium-Zinc-Oxides and its parent single crystalline transparent conductive oxides; D. Schmeißer, J. Haeberle; Thin Solid Films 603 (2016) 206-211.

Gap states in the Electronic Structure of SnO₂ single crystals and amorphous SnO_x thin films; J. Haeberle, S. Machulik, C. Janowitz, R. Manzke, D. Gaspar, P. Barquinha, and D. Schmeißer; Journal of Applied Physics 120 (2016) 105101.

A spectroscopic comparison of as grown GIZO thin film and In₂O₃, Ga₂O₃ and ZnO single crystals; J. Haeberle, S. Brizzi, D. Gaspar, P. Barquinha, Z. Galazka, D. Schulz, and D. Schmeißer; Materials Research Express 3 (2016) 106302.

Cerium(III) Complex Modified Gold Electrode: A High-Performance Electro- and Photoelectro- catalyst for the Oxygen Evolution Reaction; S. Garain, K. Barman, T. Sinha, J. Sheikh, J. Haeberle, K. Henkel, D. Schmeißer, D. Mandal; ACS Applied Materials & Interfaces 8 (2016) 21294-21301.

Tagungsbeiträge

9th IWAN 2013 - Prag, Tschechische Republik - **Spin state and core level satellites in the electronic structure of α - and ϵ - Fe₂O₃ nanoparticles;** J. Haeberle, M. Richter, P. Brazda, M. Tallarida, and D. Schmeißer.
DPG-Frühjahrstagung 2014 - **Electronic structure of α - and ϵ - Fe₂O₃ nanoparticles: spin state and satellite structures;** J. Haeberle, M. Richter, P. Brazda, M. Tallarida, D. Schmeißer.

Tagung "Transparente leitfähige Oxide 2014 – Grundlagen und Anwendungen" - **The electronic structure of amorphous SnO_x and SnO₂ single crystals;** J. Haeberle, D. Gaspar, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, S. Machulik, C. Janowitz, R. Manzke, D. Schmeißer.

5. Internationales Symposium über Transparente Leitfähige Materialien 2014 - **A spectroscopic comparison of AOS thin films and TCO single crystals;** D. Schmeisser, J. Haeberle, D. Gaspar, P. Barquinha, S. Machulik, C. Janowitz, Z. Galazka.

12. Interantionale Konferenz “Electronic spectroscopy and structure“ 2012- Saint-Malo, Frankreich - **The electronic structure of Ga₂O₃ and In₂O₃ transparent conductive oxides**; M. Richter, M. Michling, [J. Haeberle](#), Z. Galazka, D. Schmeißer.

DPG Frühjahrsagung 2013 - **Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize In₂O₃ single crystals**; [J. Haeberle](#), M. Richter, D. Schmeißer, Z. Galazka, C. Janowitz.

E-MRS Frühjahrstagung 2013 - Strasbourg, Frankreich - **Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al₂O₃-films**; [J. Haeberle](#), H. Gargouri, F. Naumann, M. Arens, S. Brizzi, K. Henkel, M. Tallarida, D. Schmeißer.

Internationales Symposium “Flexible Electronics“ 2013 - **Resonant Photoemission to characterize In₂O₃ single crystals**; [J. Haeberle](#), M. Richter, D. Schmeißer.

E-MRS Herbsttagung 2013 - Warschau, Polen - **Electronic structure and intrinsic defect states in amorphous ZnO films**; D. Schmeißer, [J. Haeberle](#), P. Barquinha.

9th IWAN 2013 - Prag, Tschechische Republik - **Electronic structure determined from α - and ϵ - Fe₂O₃ nanoparticles**; [J. Haeberle](#), M. Richter, P. Brazda, and D. Schmeißer.

22. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK) 2014 - **A spectroscopic comparison of AOS thin films and TCO single crystals**; [J. Haeberle](#), D. Gaspar, P. Barquinha, S. Machulik, C. Janowitz, Z. Galazka, D. Schmeißer.

DPG-Frühjahrsagung 2014 - **A spectroscopic comparison of AOS thin films and TCO single crystals**; [J. Haeberle](#), D. Gaspar, P. Barquinha, S. Machulik, C. Janowitz, Z. Galazka, D. Schmeißer.

E-MRS Herbsttagung 2014 - Warschau, Polen - **A spectroscopic comparison of GIZO thin films and In₂O₃, Ga₂O₃ and ZnO single crystals**; [J. Haeberle](#), D. Gaspar, P. Barquinha, Z. Galazka, D. Schulz, D. Schmeißer.

DPG-Frühjahrsagung 2015 - **The Electronic Structure of amorphous SnO_x and SnO₂ single crystals**; [J. Haeberle](#), D. Gaspar, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, S. Machulik, C. Janowitz, R. Manzke, D. Schmeißer.

E-MRS Frühjahrstagung 2013 - Strasbourg, Frankreich - **A biodegradable PVDF-based piezoelectric nanogenerator with DNA assisted β -phase nucleation and molecular dipole ordering**; A. Tamang, S. K. Ghosh, S. Garain, Md. M. Alam, K. Henkel, J. Haeberle, D. Schmeißer, D. Mandal.

Lebenslauf

Jörg Haeberle

Persönliche Daten

Geburtsdatum	21.08.1982
Geburtsort	Guben
Familienstand	verheiratet

Schul Ausbildung

08.1989 - 07.1995	7. Grundschule Cottbus
08.1995 - 06.2002	Fürst-Pückler-Gymnasium Cottbus
06.2002	Allgemeine Hochschulreife

Universitätsausbildung

10.2004 - 09.2005	Informatik (Dipl.) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10.2005 - 05.2012	Physik (Dipl.) MLU Halle-Wittenberg, Diplomarbeit in der AG Positronenannihilation, Thema: Defektstudie an Fe-Cr-Legierungen
05.2012	Abschluss als Diplom-Physiker
07.2012 - 12.2015	Akademischer Mitarbeiter BTU-Cottbus Lehrstuhl für angewandte Physik / Sensorik

01.16 - heute Anfertigung der vorliegenden Arbeit mit dem Titel:
“Transparente leitfähige Metalloxideinkristalle und amorphe oxidische Dünnschichtsysteme - Eine photoelektronenspektroskopische Vergleichsstudie“ unter Anleitung von Prof. Dr. Dieter Schmeißer

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. habil. Dieter Schmeißer, für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, bedanken. Dies beinhaltet sowohl die Einblicke in die Methodik der resonanten Photoemission als auch die Gelegenheit viele verschiedene Materialsysteme zu untersuchen und zu verstehen und weiter führend mit nationalen und internationalen Instituten zu kooperieren. Darüber hinaus bedanke ich mich für die intensive Betreuung und die zahlreich geführten Diskussionsrunden.

An zweiter Stelle möchte ich Apl.-Prof. Dr. habil. Christian Pettenkofer und Priv. Doz. Dr. habil. Christoph Janowitz danken, dass sie sich bereit erklärt haben, als Gutachter für diese Arbeit zu fungieren.

Des Weiteren möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe um Priv. Doz. Dr. habil. Christoph Janowitz, im besonderen ist hier Stephan Machulik zu nennen, für die Bereitstellung der SnO_2 -Einkristalle bedanken. Ebenfalls der Arbeitsgruppe um Dr. Zbigniew Galazka für die Bereitstellung der In_2O_3 - und Ga_2O_3 -Einkristalle und der Arbeitsgruppe um Dr. Deltev Schulz für die Bereitstellung der ZnO -Einkristalle gebührt mein Dank. Auch bei der Arbeitsgruppe von Prof. Elvira Fortunato möchte ich mich für die Bereitstellung der GIZO- und SnO_x -Filme bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für das stets angenehme Arbeitsklima bedanken. Besonders hervorzuheben sind dabei Matthias Richter und Matthias Städter. Ihnen danke ich für die vielen Diskussionen, Ein- und Durchblicke. Auch möchte ich im

Speziellen Dr. Karsten Henkel für das Korrekturlesen und die hilfreichen Kommentare danken. I would like to thank also all the foreign students and coworkers for their support.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie und der Familie meiner Frau für die langjährige Unterstützung bedanken.

Abschließend gilt mein ganz besonderer Dank meiner Frau Simone und meinen Söhnen Emil und Julius. Beide haben mir in jeder freien Minute gezeigt, dass es noch etwas neben der Physik gibt. Vielen Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfsmittel angefertigt habe, sowie der Angabe aller verwendeten Quellen.